



Universidad
Carlos III de Madrid

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA**

Proyecto fin de carrera

***Materiales de Cambio de Fase basados en
mezclas de Polietileno de alta densidad y Cera***

Autor: Rocío Utande Clemente

Tutor: María Eugenia Sotomayor Lozano

Belén Levenfeld Laredo

Resumen:

El objetivo de este proyecto consiste en la elaboración y caracterización de mezclas de polímero-cera, constituidas por una serie de diferentes porcentajes de los compuestos principales, HDPE y cera parafina, para su potencial empleo como materiales de cambio de fase.

A raíz de las necesidades planteadas por parte del actual mercado y los retos multidisciplinares a los que nos enfrentamos en el futuro de campos como, por ejemplo, el de la edificación, tanto Universidades, como empresas y organismos públicos llevan a cabo proyectos científicos para llevarlos más adelante al mercado, perfeccionando y aplicando de forma creativa productos existentes.

Se ha elaborado un proyecto con el fin de cubrir los requisitos de estos productos y sus potenciales clientes, aportando los conocimientos obtenidos en estudios relacionados con los materiales utilizados en las diferentes mezclas.

A la hora de elaborar este proyecto se ha perseguido conseguir en todo momento materiales energéticamente eficientes e innovadores, encaminados hacia elevados factores de eficiencia energética y sostenibilidad.

La obtención de dichas mezclas nos permitirá, entre otras muchas cosas, construir viviendas sostenibles, autosuficientes y energéticamente eficientes, desarrollándolas como una revisión contemporánea de la arquitectura tradicional en la que se incorporarán dichas tecnologías relacionadas con la producción y ahorro de energía.

Hoy en día el público comprueba y toma, poco a poco, conciencia de las posibilidades reales de aunar una disminución del impacto medioambiental, con el mantenimiento del confort y calidad del diseño en sus hogares. Por ello, los profesionales acceden a técnicas y procesos que pueden estudiar y aplicar, ensayando y realizando proyectos científicos como el descrito en este documento.

Desde el comienzo del proyecto el reto ha sido el de cumplir con las exigencias marcadas por el mercado y adaptarse a estas necesidades buscando siempre la opción más eficiente, consiguiendo la mayor eficiencia energética posible, que nos llevará a alcanzar una mezcla adecuada para los fines descritos.

Índice:

1. Introducción	7
1.1. Materiales de cambio de fase (MCF)	7
1.2. Clasificación y propiedades	10
1.3. Aplicaciones	13
1.3.1. Climatización	13
1.3.2. Tejidos	20
1.3.3. Transporte	26
2. Materiales	32
2.1. Polietileno de alta densidad (HDPE).....	32
2.2. Cera parafina (P).....	33
3. Procedimiento Experimental	36
3.1. Obtención de las mezclas HDPE/P	36
3.2. Densidad Picnométrica: Picnómetro Helio (Marca Accupyc).....	36
3.3. Mezcladora (Marca Haake).....	37
3.4. Propiedades Reológicas (Marca Rheocap).....	41
3.5. Compactación con platos calientes	42
3.6. Propiedades Térmicas.....	43
3.6.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	44
3.6.2. Análisis térmico dinamomecánico (DMTA)	44
3.6.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	45
3.7. Propiedades Mecánicas: Ensayo de Tracción.....	47
4. Resultados	48
4.1. Densidad Picnométrica	48
4.2. Propiedades Reológicas	49
4.3. Calorimetría Diferencial de barrido DSC.....	51
4.4. Análisis Térmico Dinanomecánico DMTA.....	56
4.5. Análisis Termogavimétrico TGA.....	58
4.6. Ensayo de Tracción.....	61
5. Conclusiones	66

Índice de tablas:

Tabla 1: Comparativa entre el almacenamiento de calor sensible y el almacenamiento de calor latente.....	13
Tabla 2: Productos comerciales disponibles para la termorregulación: absorber/desprender calor según la temperatura corporal.....	24
Tabla 3: Descripción propiedades Resina de Polietileno.	33
Tabla 4: Hoja de datos. RUBITHERM PHASE CHANGE MATERIALS.....	35
Tabla 5: Mezclas HDPE/P realizadas.	36
Tabla 6: Índice de flujo de la Ley de potencias (n) para las diferentes mezclas HDPE/P.	51
Tabla 7: Propiedades del HDPE en las mezclas HDPE/P obtenidas mediante DSC. T_m y ΔH_m son temperatura de fusión y entalpía de fusión.	54
Tabla 8: Propiedades de la cera parafina P en las mezclas HDPE/P obtenidas mediante DSC. T_m y ΔH_m son temperatura de fusión y entalpía de fusión.	55
Tabla 9: Evolución de la T_g del HDPE según el contenido de cera en la mezcla..	58
Tabla 10: Temperaturas de inicio (T_{on}) y fin (T_{off}) de la descomposición e intervalo de degradación (ΔT_d) de las mezclas HDPE/P.	61
Tabla 11: Propiedades mecánicas de mezclas HDPE/P.....	64

Índice de figuras:

Figura 1: Prototipo vivienda bioclimática y autosuficiente.	15
Figura 2: Esquema simplificado de la circulación de corrientes naturales dentro de este tipo de construcciones.....	19
Figura 3: MCF en textiles inteligentes.	22
Figura 4: Ejemplo utilización tejidos inteligentes.....	25
Figura 5: Calorimetría diferencial de barrido de la cera parafina P.....	34
Figura 6: Curva correspondiente al análisis termogravimétrico de la cera parafina P.	35
Figura 7: Picnómetro Accupic 1330.	37
Figura 8: Mezcladora Thermo Haake Rheomix.	38
Figura 9 y 10: Cámara de mezcla.....	39
Figura 11: Esquema de perfil de la mezcladora.....	40
Figura 12: Reómetro Rheocap S20.....	41
Figura 13: Geometría del molde utilizado.	42
Figura 14: Equipo de compactación utilizado.	43
Figura 15 y 16: Equipo de ensayo dinanomecanico.....	45
Figura 17: Equipo de ensayos de tracción.....	47
Figura 18: Densidad picnométrica de las mezclas HDPE/P.....	48
Figura 19: Curvas de viscosidad de los componentes puros y de las mezclas HDPE/P a 160°C.....	49
Figura 20: Índice de flujo de la Ley de Potencias (n) para las distintas mezclas.....	50
Figura 21: Calorimetría diferencial de barrido de las mezclas HDPE/P.	53
Figura 22: Dependencia del factor de pérdidas ($\tan \delta$) con la temperatura de las mezclas HDPE/P.	57
Figura 23: Curvas correspondientes al análisis termogravimétrico de las mezclas HDPE/P.	59
Figura 24: Intervalos de descomposición de las mezclas HDPE/P y de los componentes puros.....	60
Figura 25: Curvas tensión-deformación de las mezclas HDPE/P.....	62
Figura 26: Muestra probetas compactadas mediante platos calientes.....	63
Figura 27: Variación del módulo de elasticidad en función del contenido de P.	65

1. Introducción

1.1. Materiales de cambio de fase (MCF)

Los sistemas de almacenamiento de calor son utilizados principalmente en la recuperación de energía y procesos de conservación, concretamente para sistemas solares termales.

De los métodos de almacenamiento de calor existentes hoy en día, el almacenamiento de calor latente se consagra como uno de los sistemas más eficientes para almacenar energía térmica y, sin duda, el más atractivo debido a su alta densidad de almacenamiento y a la pequeña variación de temperaturas obtenida del almacenamiento a la recuperación.

La diferencia con el método tradicional de almacenaje de calor sensible es que el almacenamiento de calor latente proporciona, como decimos, una densidad de almacenaje mucho más alta, ante una diferencia de temperaturas entre el calor de liberación y el de almacenaje más pequeña.

Este método opcional frente al mencionado sistema de acumulación sensible, aprovecha el calor latente que irradian todos los materiales al cambiar de estado o fase (captar o ceder). Dicha característica resulta común a todos los materiales, pero aquellos que poseen un aprovechamiento de este calor evidentemente más eficaz se denominan, de forma genérica, MCF.

En un sistema de almacenamiento de calor latente el fundamento básico es el siguiente: la energía es almacenada durante la fusión y recuperada durante la solidificación de un cambio de fase del material.

Hay un gran número de materiales de cambio de fase que funden y solidifican bajo un amplio rango de temperaturas, resultando muy atractivos para gran cantidad de usos y aplicaciones.

Actualmente se siguen investigando varios candidatos a MCF inorgánicos, orgánicos y sus mezclas para el empleo como materiales de almacenamiento de calor latente. Dentro de estos encontramos las parafinas, utilizadas como materiales de almacenamiento de energía termal debido a su alto calor latente y sus ventajosas características termales como son el pequeño o ningún subenfriamiento, la baja presión de vapor, la estabilidad termal y química. Sin embargo, la baja conductividad termal es un gran inconveniente de las parafinas como MCF, de ahí que algunos métodos intenten potenciar la transferencia de calor en este compuesto. Las ceras de parafina son baratas y tienen, como decimos, densidad de almacenaje de

energía termal moderada, pero requieren de una superficie grande debido a la baja conductividad termal. El aumentar su conductividad supone gastos adicionales, pero existe otra desventaja dentro de las parafinas, su coste de encapsulación. En cuanto a una conductividad termal más alta, se ha desarrollado un tipo nuevo de MCF denominado compuesto estabilizado de forma o estable de forma, basado en parafina. Este compuesto puede mantener su forma, aunque sea calentado por encima del punto de fusión de la parafina^[1]. En este tipo de MCF, la parafina, al cambiar de fase sólida-líquida, se dispersa en el interior de la red del polímero de HDPE. El compuesto de HDPE juega el papel de material de apoyo, que previene la salida de la parafina fundida del compuesto a una temperatura entre las temperaturas a las que funden la parafina y el HDPE. Por lo tanto, el problema de encapsulación de la parafina queda solucionado así satisfactoriamente. Las principales ventajas que nos proporcionan los MCF son grandes áreas de transferencia, reducción de la reactividad de los MCF hacia el exterior y control de los cambios de volumen de los materiales durante el cambio de fase.

Numerosas investigaciones realizadas han establecido las propiedades termofísicas de la parafina de forma estable, definiéndola como un nuevo tipo de material de almacenaje de calor latente y posibilitándola para su uso como un MCF sin encapsulación en los sistemas de almacenaje de energía termal^[2]. Durante los estudios aludidos, el calor se almacenaba y se liberaba, fundiéndose las mezclas congelantes de ácidos grasos con matrices poliméricas. Como conclusión se alcanzó que los compuestos mantenían su forma y dimensiones, sin filtraciones de ácido graso líquido. Las investigaciones de estos compuestos como materiales de almacenamiento y del comportamiento de filtración de parafina, explican que el total de la energía almacenada es comparable con el de MCF tradicionales. Investigado el efecto de la morfología cristalina del HDPE, las características morfológicas resaltaron el excelente comportamiento como sellador de las mezclas HDPE/parafina, siendo previsible si atendemos a su diferencia de peso molecular. Como recomendación se aconseja que el MCF de forma estable esté compuesto en un 75% de peso por parafina para su uso en el almacenaje de calor de temperaturas bajas^[3].

Hasta el momento esto resulta barato y fácil de preparar, consiguiéndose un calor latente comparable con los MCF tradicionales. Además, se estableció su funcionamiento termal durante los procesos de solidificación y fusión. El MCF estabilizado de forma expone las mismas características de transición de fase que la parafina y hasta el 80% del calor latente de la misma.

Basándonos en lo anterior, se deduce que el MCF estable de forma o estabilizado de forma supone un medio de almacenamiento de calor directo. Por tanto, es rentable para usos de almacenamiento de calor latente ya que resulta innecesario un encapsulado externo.

Atendiendo a amplias exigencias, un compuesto estable de forma de parafina y HDPE puede ser usado apropiadamente en sistemas de calefacción, haciendo hincapié en la conveniente selección de la clase de parafina necesaria y rigiéndonos siempre por términos de temperatura de fusión y calor latente. En este sentido, el objetivo del presente proyecto es el de preparar los compuestos de tipo cera parafina-polímero(P/HDPE) como MCF estable de forma y determinar sus propiedades térmicas.

La parafina, como comentamos, es dispersada en la red de HDPE usado como el material de apoyo, esta dispersión proporciona una fuerza mecánica al compuesto completo. Por tanto, el material compuesto mantiene su forma en el estado sólido sin la filtración de la parafina fundida. Los compuestos estables de forma son compuestos de parafina y HDPE con una estructura química muy similar. Las propiedades térmicas de los compuestos parafina/HDPE con porcentajes diferentes de parafina como son las temperaturas de transición vítrea, las temperaturas de fusión y el calor latente, han sido determinadas mediante análisis dinamomecánico y calorimetría diferencial de barrido.

Estudios han demostrado que la conductividad termal para P/HDPE MCF estable de forma puede llegar a aumentar entre el 14% y el 24%, mediante la adición de un tan solo un 3% de vol. en peso de granito expandido EG^[4]. Este fenómeno es debido muy probablemente a la red termal conductora que se da en el compuesto con la estructura de poro del EG.

Desde el punto de vista termal topamos con características muy satisfactorias y una conductividad mejorada, pudiendo concluir que las mezclas de parafina/HDPE estables de forma cuentan con gran potencial para usos de almacenaje de energía termales.

El objetivo de este trabajo es analizar las posibilidades que nos brindan estos Materiales de Cambio de Fase, que están siendo desarrollados para su aplicación en diversos campos muy diferenciados: el transporte de productos perecederos, la construcción (muros, suelos y techos), las aplicaciones solares, tejidos inteligentes, climatización y calefacción. En un futuro, para su mejor aprovechamiento y rápido desarrollo se deben unir todas las aplicaciones en los sectores involucrados y esfuerzos de las industrias químicas relacionadas con los MCF.

En este proyecto analizamos la preparación de compuestos de polietileno de densidad alta (HDPE) y parafina, evaluamos las propiedades del material de fase estable sólido-líquido (MCF) para el almacenamiento de energía y la determinación de sus propiedades mecánicas. En estos compuestos, como ya hemos introducido, la parafina (P) actúa como material de almacenaje de calor latente y el HDPE como material de apoyo, evitando la salida de la parafina fundida al dotar a dichos compuestos de mayor fuerza estructural. De ahí, la denominación de este compuesto como MCF de forma estable.

1.2. Clasificación y propiedades

Debemos tener claro que los materiales de cambio de fase utilizados en el almacenamiento de energía termal han de cumplir ciertos requisitos indispensables:

- Alto calor latente
- Elevada conductividad térmica

Los materiales de cambio de fase MCF estudiados en los últimos 40 años engloban un amplio conjunto, desde sales hidratadas, ceras de parafina, ácidos grasos hasta compuestos orgánicos eutécticos y no orgánicos.

Como recomendación, cabe decir, que la temperatura de fusión característica debe estar comprendida en el rango de la operación que deseamos realizar. Esta condición resulta esencial para conseguir una cierta estabilidad química. Es por ello que el MCF será siempre escogido basándonos en su temperatura de fusión, según los usos para los que le vayamos a destinar. Según este criterio un MCF con un punto de fusión fácilmente ajustable se considera una necesidad.

Dependiendo de las aplicaciones, los MCF pueden ser seleccionados basándonos en su temperatura de fusión, podemos distinguir entre materiales que:

- Funden por debajo 15°C, utilizados para el almacenamiento de frío en diversos usos de aire acondicionado.
- Funden a más de 90°C, destinados a la refrigeración por absorción.

El resto de materiales con temperaturas de fusión englobadas entre las dos anteriores presentan la versatilidad al poder ser utilizados tanto en calefacción solar como en nivelación de la carga.

Por el momento este tipo de materiales es el ejemplo de lo que se ha estudiado hasta el día de hoy, aunque los dos grupos más comunes de MCF siguen siendo los compuestos orgánicos e inorgánicos.

Compuestos Orgánicos

Químicamente estables, no resultan corrosivos. Presentan un pequeño o bien inexistente subenfriamiento y son compatibles con la mayor parte de los materiales construcción. Poseen un alto calor latente por unidad de peso y una presión de vapor baja. Entre sus desventajas cuentan con una baja conductividad térmica, grandes cambios del volumen durante el cambio de fase e inflamabilidad.

1. Ceras parafinas

Las ceras parafinas comerciales poseen numerosas ventajas: son muy baratas, tienen una densidad de almacenamiento térmico moderado (-200 kJ/kg o 150 MJ/m^3) y una amplia gama de temperaturas de fusión. El subenfriamiento que sufren resulta insignificante y químicamente son inertes y muy estables, sin segregación de fases. Como principal inconveniente, presentan una baja conductividad térmica ($-0.2 \text{ W / m}^\circ\text{C}$), lo cual limita sus usos.

En general se utilizan para mejorar la conductividad térmica en rellenos metálicos o estructuras de matriz metálica. Si, por el contrario, nos centramos en las ceras de parafina puras pueden resultar muy caras, por lo que sólo se pueden utilizar parafinas de calidad técnica.

2. Ácidos grasos

Analizando sus propiedades térmicas y mezclas binarias, los resultados evidencian un atractivo para el almacenamiento de energía térmica, gracias a su calor latente.

Su rango de temperaturas de fusión se encuentra entorno a los $30\text{-}65^\circ\text{C}$, mientras que su calor latente de transición puede variar de 153 a 182 kJ/kg .

Compuestos Inorgánicos

Tienen alto calor latente por unidad de volumen y alta conductividad térmica. Por otro lado, no resultan inflamables y suponen bajos costes en comparación con los compuestos anteriores. Como contrapunto, son corrosivos ante la mayor parte de los metales y sufren descomposición y subenfriamiento. Su uso requiere el empleo de agentes nucleadores para reducir al mínimo la segregación de fases y el subenfriamiento.

1. Sales hidratadas

Cuentan con una alta densidad volumétrica de almacenaje (-350 MJ/m^3), una conductividad térmica relativamente alta ($-0.5 \text{ W/ el m}^\circ\text{C}$) y sus costes son muy inferiores a los de las ceras parafinas. Estas características hacen de las sales hidratadas materiales muy aconsejables para su empleo en el almacenamiento térmico.

Actualmente representan una de las opciones más baratas que pueden ser utilizadas para el almacenamiento de calor. Aun así, conllevan problemas de segregación de fases y subenfriamiento, que igualmente restringen su uso.

La mayoría funden congruentemente con la formación de una sal hidratada menor, volviéndose el proceso irreversible, lo cual conduce a una continua disminución de su eficiencia de almacenaje, más aún, teniendo en cuenta que disminuye con los ciclos.

Como solución a la formación de sales anhidras pesadas se utiliza un principio de exceso de agua que reduce mucho la densidad de almacenamiento y obliga al sistema a funcionar dentro de una gran oscilación de temperaturas.

También se suele emplear algún agente de hinchamiento para solventar la segregación de fase, pero igualmente se reducen los índices de cristalización y eleva la transferencia de calor a la sal.

El subenfriamiento es otro problema grave asociado. La mayor parte de ellas tiene como inconveniente que, durante la extracción del calor almacenado, el material se subenfía antes de la solidificación, reduciendo la utilidad de estos materiales y, si el subenfriamiento es demasiado severo, puede impedir por completo la recuperación de calor.

En la Tabla 1 se muestra una comparativa entre el almacenamiento de calor sensible utilizando una cama de piedras, un tanque de agua y el almacenamiento de calor latente con el uso de compuestos orgánicos y no orgánicos. La principal ventaja del uso del calor latente frente al calor sensible resulta clara si atendemos a la comparación del volumen y la masa de la unidad de almacenaje requerida para almacenar una cierta cantidad de calor. Se hace evidente que los compuestos inorgánicos poseen una densidad volumétrica de almacenaje termal más alta que la de compuestos orgánicos, debido a su mayor calor latente y densidad.

Tabla 1: Comparativa entre el almacenamiento de calor sensible y el almacenamiento de calor latente.

Propiedad	Roca	Agua	MCF Orgánicos	MCF Inorgánicos
Densidad Kg/m ³	2240	1000	800	1600
Calor específico kJ/kg	1.0	4.2	2.0	2.0
Calor latente kJ/kg	-	-	190	230
Calor latente kJ/m ³	-	-	152	368
Almacenamiento másico para 10 ⁶ J, m ³	67,000	16,000	5300	4350
Almacenamiento volumétrico para 10 ⁶ J, m ³	30	16	6.6	2.7
Relación de almacenamiento másico	15	4	1.25	1.0
Relación de almacenamiento volumétrico	11	6	2.5	1.0

Otro gran limitante del uso generalizado de almacenes de calor latente es la vida útil de los sistemas contenedores de los MCF, junto con el número de ciclos que éstos pueden soportar sin sufrir algún tipo de degradación de sus propiedades. La baja estabilidad a largo plazo de las propiedades de los materiales MCF se debe principalmente a estos dos factores.

1.3. Aplicaciones

1.3.1. Climatización

La enorme subida de los precios del petróleo en los últimos tiempos, ha obligado a aumentar la eficiencia energética en las instalaciones de mayor consumo. Una de estas instalaciones es la climatización, incluyendo en este marco la calefacción.

En el campo de la climatización, entre otros problemas, actualmente nos encontramos con el derivado de la contaminación ambiental. Dicha contaminación se debe en gran medida al consumo de energía que está produciendo un importante ataque a la capa de Ozono y, en general, contribuye al calentamiento de la atmósfera.

En los países desarrollados, hoy día, nos topamos además con otros problemas como el desplazamiento de las curvas de demanda energética de los meses fríos a los cálidos por el incremento del consumo eléctrico, consecuencia directa de la climatización. A la mayoría de los países, que no disponen de energía hidráulica suficiente para la producción de electricidad, les han obligado a cambiar a tarifas planas por otras diferenciales horarias con objeto de aplanar esas curvas. Estas tarifas contemplan precios muy variables a lo largo del día y del año, siendo muy interesante la posibilidad de acumulación de calor obtenido en las horas de menor costo. En las centrales nucleares resulta muy complicada la regulación de la capacidad y en las térmicas, supone también un problema el ajuste de la producción de electricidad a las demandas.

Los países Comunitarios deben entender esta necesidad de climatización en los países del Sur o mediterráneos y observar el esfuerzo que se está poniendo para no consumir mucha energía y resolver los problemas medioambientales que nos comprometen a todos como naciones y conjunto comunitario.

En estos momentos en que la crisis energética aumenta, se tiende a desarrollar y aprovechar la cogeneración y el empleo de máquinas de absorción para aprovechar el calor residual.

Entre los medios a considerar para la resolución de estos contratiempos se encuentra el aprovechamiento de la inercia térmica y, en particular, el uso de los acumuladores de cambio de fase. Las nociones de inercia térmica, el aprovechamiento de fuentes alternativas, el enfriamiento gratuito, la recuperación de calor del aire de renovación y el empleo de los MCF son aspectos muy relevantes en la búsqueda del tan deseado desarrollo sostenible. Frente a los clásicos procedimientos de acumulación, el método de almacenamiento del calor latente despliega multitud de posibilidades en su empleo en la construcción y más concretamente dentro del campo de la climatización.

Varias de las ventajas más destacables de su uso en la edificación para un desarrollo sostenible son:

- Disminución del Efecto invernadero
- Disminución del deterioro de la capa de ozono
- Disminución del ruido
- Disminución del riesgo de infección por Legionella
- Disminución de costos de instalación y de explotación
- Seguridad y sencillez de las instalaciones
- Economía en la explotación

Algunas de estas aplicaciones permiten importantes ahorros energéticos e incluso la disminución de las potencias de las instalaciones mecánicas de climatización o su completa eliminación.

En el empeño por desarrollar esta metodología se ha incluido el sistema de acumulación de energía en MCF en el diseño de prototipos de viviendas con el que ya han construido edificios bioclimáticos y autosuficientes en ciudades como Madrid, Washington y Pekín (ver Figura 1).



Figura 1: Prototipo vivienda bioclimática y autosuficiente.

El Código Técnico de la Edificación desarrolla y aplica las exigencias que fija la Ley de Ordenación de la Edificación en aspectos de sostenibilidad y ahorro de energía, entre otros. El Documento Básico de Ahorro de Energía (DB HE1) se fundamenta en la reducción de la demanda y valora positivamente aquel diseño arquitectónico que aprovecha las captaciones solares pasivas en invierno y la ventilación nocturna en verano, reduciendo así los valores exigidos a la transmitancia térmica de las ventanas. Para un aprovechamiento real y efectivo se necesita dotar al edificio de inercia térmica suficiente. El aporte

tradicional de esta inercia se lleva cabo gracias a la construcción con muros gruesos de tierra, piedra o cerámica, lo cual obtiene magníficos resultados de estabilidad térmica y una disminución notable de la dependencia energética. Ahora la tendencia actual en la construcción se desmarca, ligereza y delgadez de sus componentes constructivos consiguen abaratar los costes de la estructura y ganar superficie útil.

Los sistemas clásicos aprovechan el calor sensible de su calentamiento o enfriamiento, pero cuentan con una capacidad limitada para acumular energía, no pueden enfriarse por debajo de la temperatura mínima del aire nocturno, ni calentarse por encima de los rangos marcados por la energía solar captada. Remarcaremos además, que el calentamiento o enfriamiento por conducción en los sólidos tiende a concentrar la energía en las capas más superficiales. Aun así, la desventaja más importante de la acumulación de energía en forma de calor sensible es que, tanto la carga, como la descarga de dicha energía, se hace a temperatura variable por lo que nunca conseguiremos trabajar a un régimen constante.

Sin embargo con el sistema de MCF mientras que se está realizando el proceso, y hasta que no se completa, la temperatura a la que se desarrolla es constante. Dependiendo del material, el calor latente puede ser mayor o menor, por lo que en función de los requerimientos se pueden seleccionar los más adecuados, pero sin duda la gran ventaja de los compuestos MCF es esta. En estas instalaciones climáticas se requiere un funcionamiento continuo, lo que obliga a la acumulación de calor a altas temperaturas, entorno a los 100°C.

Se necesita mantener temperaturas en un margen muy amplio que va desde los 0 a 100°C, dependiendo de las aplicaciones. Afortunadamente, en el mercado se disponen de MCF para este intervalo de temperatura a precios muy competitivos.

Se está llevando a cabo un desarrollo muy grande y de forma muy rápida, en la aplicación de estos materiales, como puede verse en los sistemas pasivos como los Muros tipo Trombe^[5] translucidos con el MCF, a temperaturas de 20, 23 y 26°C.

Dentro del amplio abanico de posibilidades existente, la selección del material se rige atendiendo a su calor latente de cambio de estado y a la temperatura a la que se produce. Así, si escogemos un material cuya temperatura de cambio de estado es la deseada para el acondicionamiento de una estancia, el proceso se realizará en condiciones óptimas. Con una correcta elección podemos obtener una importante reducción del volumen de

acumulación y los facilita la integración arquitectónica de los MCF en sistemas prefabricados novedosos o en sistemas constructivos convencionales.

Las construcciones eléctricamente autosuficientes representan la perfección energética, si le sumamos además un bioclima. Por ello el acondicionamiento debe ser pasivo, calentándose el edificio con radiación solar y cargas internas y refrigerándose con ventilación nocturna. Se persiguen varios objetivos con este tipo de viviendas: habitabilidad, sostenibilidad y control de la contaminación, energía, recursos y materiales.

Volviendo a la acumulación de cualquier energía renovable, en un edificio resulta compleja. Seguimos considerando formas clásicas de energías aprovechables, la radiación solar para el calentamiento en invierno y la ventilación nocturna en verano.

El punto clave para ambos fenómenos lo encontramos en las ventanas, así que resulta lógica la deducción, será más fácil acumular energía, ya sea calor o frío, cerca de estos elementos constructivos.

Los inconvenientes derivados de emplear sustancias de cambio de estado en un edificio surgen a la hora de su integración constructiva y arquitectónica.

Centrándonos en la radiación, la incidencia natural es en el suelo debido a la inclinación de los rayos solares, es por ello que el punto más eficaz para acumular la energía solar es el pavimento. La acumulación en forma de calor sensible en los forjados generalmente es escasa, y prácticamente nula al emplear recubrimientos de madera, que tienen un calentamiento muy lento. Si giramos la vista a la ventilación nocturna, una vez que penetra por la ventana la masa de aire fresco, debido a su mayor densidad con respecto al aire caliente, tiende a desplazarse hacia el suelo depositándose sobre el pavimento. Conocido esto se considera razonable integrar los materiales de cambio de fase (MCF) en el suelo de las construcciones, ya sea en su superficie o bajo ella.

En condiciones de invierno y con los MCF en estado sólido (temperatura inferior a la de cambio de estado), el calor del sol fundirá las sustancias hasta su estado líquido, en el caso de que la energía en relación con la masa de sustancias de cambio de estado sea suficiente, o de lo contrario, dejará una mezcla de sólido líquido si es insuficiente.

En condiciones de invierno y con los MCF en estado líquido (temperatura superior a la de cambio de estado), el frescor del aire nocturno congelará las sustancias hasta su solidificación total, siempre que la energía en relación con la masa de sustancias de cambio de estado sea suficiente, o bien, dejará una mezcla de sólido-líquido si es insuficiente.

A lo largo del resto del día la sustancia realiza el proceso contrario cediendo la energía acumulada, siempre a la temperatura de cambio de estado, que puede o debe hacerse coincidir con la de acondicionamiento deseada.

A modo de resumen el funcionamiento básico en sus dos posibilidades de climatización es el siguiente:

- El frescor captado lo aporta el aire de la noche cuando su temperatura baja lo suficiente como para su aprovechamiento energético. Para esto se dispone de unos huecos de aspiración por los que entra el aire durante las horas nocturnas. Además, se accionan unos ventiladores de succión que hacen circular este aire por el interior expulsándolo por el lado opuesto, una vez que ha cedido su energía. Durante el día el aire interior de la vivienda se recircula, enfriándose a la vez que cambian de estado sólido a líquido los MCF y descargando el aire en la habitación a la temperatura de cambio de estado.

- El calor se obtiene del sol, al calentar éste el interior de la vivienda, aportando así la energía de la radiación solar al aire. El sistema inteligente con el que cuentan las construcciones detecta esta energía y acciona los ventiladores para llevar el aire caliente al interior. El aire, una vez ha circulado y cedido su energía, sale por las rejillas de la casa, pero por el otro extremo, con la intención de recircular de nuevo. Se recircula el aire interior de la vivienda por el suelo técnico durante la noche, calentándose al tiempo que cambian de estado de líquido a sólido los MCF y descargando el aire en la habitación a la temperatura de cambio de estado. De nuevo se produce una recirculación. Si las condiciones de aire interior (contenido de sustancias contaminantes) no es adecuado, el aire se envía al exterior provocando una nueva entrada permanente de aire exterior. El aire entra aportando aire limpio, pasa por los acumuladores acondicionándose, penetra al interior de la vivienda y se expulsa finalmente al exterior, a través de ventanas abiertas (ver Figura 2).

Todos los dispositivos del sistema, los conjuntos de compuertas, los ventiladores, los deshumidificadores y las ventanas, se accionan a las órdenes del mencionado sistema inteligente, que relaciona las condiciones interiores con las exteriores.

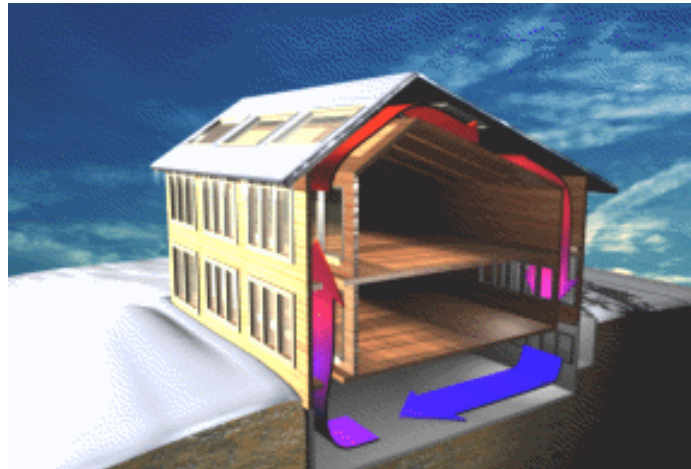


Figura 2: Esquema simplificado de la circulación de corrientes naturales dentro de este tipo de construcciones.

En los últimos tiempos se han estudiado estos prototipos de viviendas autosuficientes, se han monitorizado y obtenido datos muy interesantes del comportamiento de las sustancias de cambio de fase gracias a ello. Se han logrado conocer aspectos como las características de estos materiales, de los sistemas constructivos donde se integraron y su valoración comparativa con los sistemas de acumulación sensibles.

Estas sustancias pueden generar grandes beneficios energéticos en los edificios bioclimáticos donde se quiere reducir su dependencia energética para el acondicionamiento, captando y acumulando la energía que aporta gratuitamente la naturaleza. Sus ventajas con respecto a los sistemas sensibles son más que evidentes, y sólo queda diseñar los sistemas que permitan su integración constructiva sencilla y económica. En estos prototipos se ha mostrado una opción posible, pero se sigue investigando otras soluciones que también podrán usarse en el futuro.

A modo de resumen destacamos:

i) Se puede mejorar la eficiencia de las instalaciones de climatización con el empleo de los MCF, que tengan la temperatura de cambio de fase adecuada al nivel de acumulación deseada.

ii) Se necesita para generalizar su empleo, estudios técnicos de nuevas soluciones, experimentación y estudios teóricos de transmisión de calor y de viabilidad económica.

iii) Los riesgos son reducidos y los beneficios grandes, dados los costes de la energía.

iv) Grandes posibilidades en la construcción y climatización eliminando las máquinas de producción de frío en grandes partes del mundo.

v) Especial aplicación hasta ahora en casetas de telefonía, bodegas de crianza, naves industriales, polideportivos y edificios de oficinas.

1.3.2. Tejidos

Otro campo de aplicación de los MCF, muy curioso por otra parte, es el de los tejidos inteligentes. En los últimos años la industria textil ha cambiado su tradicional estrategia, centrada en la calidad, vinculándose cada vez más a la innovación y creación de nuevos productos. La inversión en este campo ha consolidado la aparición de los llamados “Textiles Técnicos” y “Textiles Inteligentes y Tejidos Interactivos”.

Numerosos estudios económicos presentan a estos textiles inteligentes como la próxima generación de fibras, tejidos y artículos que se producirán gracias a las enormes posibilidades y funcionalidades que presentan^[6]. Los textiles inteligentes pueden detectar y reaccionar ante condiciones medioambientales o ante estímulos mecánicos, térmicos, químicos, fuentes eléctricas o magnéticas. Para describirlos de una manera aún más sencilla podemos decir que piensan por sí mismos, por ejemplo, a través de la incorporación de dispositivos electrónicos o de materiales inteligentes. Entendemos así como “fibra inteligente” a aquella fibra capaz de reaccionar frente a un estímulo como el caso en el que una fibra cambia de color ante una variación de luz o un cambio de temperatura.

Muchos tejidos inteligentes ya se utilizan en tipos de ropa avanzados, artículos denominados "exóticos", como pueden ser chalecos antibalas, de automoción, aplicaciones industriales médicas o especiales, al fin y al cabo, prendas de protección y seguridad donde el calor juega un papel muy importante.

La importante inversión llevada a cabo por la industria militar ha sido uno de los detonantes del rápido desarrollo de estos textiles inteligentes, puesto que se utilizan en diversos proyectos tales como chaquetas de invierno para condiciones de temperatura extremas o uniformes que cambian el color apartando un correcto camuflaje.

Estamos presenciando como los tejidos que antaño utilizaban los investigadores en la Antártida o los astronautas en el espacio para protegerse de los cambios de temperatura extremos, pasan a formar parte de la vida

cotidiana de los consumidores. Los materiales de cambio de fase MCF están presentes en dichos ejemplos, pero también en numerosos productos y aplicaciones, desde prendas, ropa interior, calcetines, accesorios o calzado hasta ropa de cama y sacos de dormir. Su desarrollo está despegando hacia nuevas parcelas dentro de la moda, comodidad e innovación.

Según su actividad o función podemos clasificar los textiles inteligentes en tres categorías:

1. **Textiles Inteligentes Pasivos:** Primera generación, solo pueden detectar las condiciones medioambientales o estímulos.
2. **Textiles Inteligentes Activos:** Segunda generación, tienen la capacidad de detectar y actuar frente a una determinada situación. Poseen una memoria de la forma, propiedades camaleónicas, hidrófugas y permeabilidad al vapor, pueden almacenar calor, son termorreguladores, absorben el vapor, etc...
3. **Textiles Ultra Inteligentes:** Tercera generación, pueden detectar, reaccionar y adaptarse a las condiciones y estímulos del medio. Su funcionamiento consta de una unidad con capacidad cognitiva, que razona y reacciona asumiendo el papel de cerebro. Su producción hoy en día es una realidad debido a la unión de textiles tradicionales y nuevos tejidos con diversas ramas de la ciencia como: ciencia de los materiales, mecánica estructural, tecnología de sensores y de detectores, avanzada tecnología de procesos, electrónica, comunicación, inteligencia artificial, biología etc.

En líneas generales, un material normal absorbe calor durante un proceso de calentamiento mientras su temperatura se eleva constantemente. El material almacena este calor y lo libera al ambiente a través de un proceso de enfriamiento, disminuyendo su temperatura de manera continuada. Un material textil normal absorbe cerca de un Kilojulio por cada kilogramo de calor mientras que su temperatura se eleva en un grado Centígrado.

En el proceso de absorción de calor durante la fusión de un material de cambio de fase MCF la cantidad de calor absorbida es mucho más alta que con un proceso normal de calefacción. Como mejor evidencia tenemos valores, una parafina-MCF absorbe aproximadamente 200 Kilo Julios por kilogramo de calor al experimentar un cambio de fase o fusión. De este modo, si un textil absorbe la misma cantidad de calor, su temperatura necesitaría aumentar 200°C. La gran cantidad de calor absorbida por la parafina en el proceso de fusión es liberada al exterior en un proceso de enfriamiento que comienza con la temperatura de cristalización del MCF. Tras comparar las capacidades del

almacenamiento de calor de los textiles normales y de los MCF, se deduce que al aplicar la parafina-MCF a dichos textiles se aumentan sustancialmente sus capacidades de almacenamiento de calor. Durante el proceso de fusión completo, tanto la temperatura de los MCF como la del área que les rodea sigue siendo constante. Lo mismo ocurre con el proceso de cristalización. Durante todo este proceso, la temperatura del MCF tampoco varía. La alta transferencia de temperatura durante el proceso de fusión, así como el proceso de la cristalización sin cambio de temperatura, hace de los MCF un campo de interés para aplicaciones de almacenamiento del calor.

En su uso en textiles, la parafina es utilizada en estado sólido o líquido. Para prevenir la disolución de la parafina en el estado líquido, es incluida en esferas plásticas pequeñas con diámetros de solamente unos micrómetros. Estas esferas microscópicas que contienen el MCF se llaman las microcápsulas-MCF. La parafina microencapsulada se aplica sobre fibras acrílicas, y en espumas de poliuretano se aplica en un recubrimiento sobre la superficie de una estructura del textil.

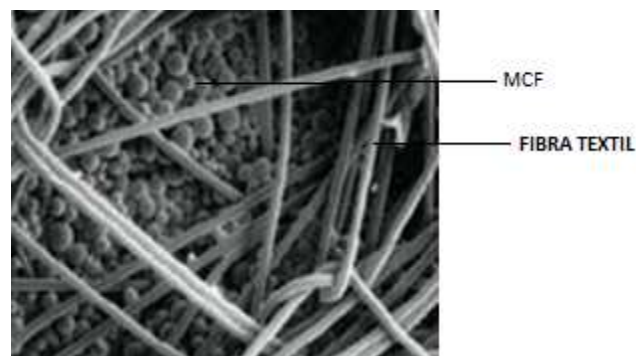


Figura 3: MCF en textiles inteligentes.

Diferenciamos, claramente, las partes constituyentes de estas microcápsulas:

- **Núcleo activo**: Responsable de la acción o efectos buscados por las microcápsulas.
- **Sustancias activas**: Se introducen en el núcleo y se liberan de forma gradual proporcionando al tejido unas características concretas (olores, materiales de cambio de fase, bactericidas...etc)

- **Membranas o paredes:** Existen varios tipos como las gomas, carbohidratos, celulosas, lípidos, proteínas y materiales inorgánicos. Su rotura provoca la liberación del principio activo de forma controlada.

Las microcápsulas son aplicadas al tejido textil quedando fijadas a él gracias a enlaces químicos. Su factor limitante directo es el microclima existente en la piel. La razón principal de esta limitación es que nuestro cuerpo resulta muy sensible a los cambios de temperatura, de hecho la zona de confort se encuentra dentro de unos límites muy marcados: la temperatura media del cuerpo humano es de 36.6°C, mientras que la temperatura interior (corazón, riñones...) oscila entre un rango muy pequeño, normalmente es de 37°C. La temperatura exterior de la piel y de las extremidades normalmente es más baja entre 28°C y 33°C. Si la temperatura normal entre 36.5°C y 37.4°C se incrementa levemente hablamos de fiebre y si decrece hablamos de hipotermia. Estas variaciones que mencionamos se pueden modificar con los MCF, ellos trabajan dinámicamente manteniendo la zona de confort personal y eliminando así los picos que hacen tener mucho calor o mucho frío. Se trata de una tecnología reguladora de la temperatura de la piel de manera continua (ver Tabla 2).

Tabla 2: Productos comerciales disponibles para la termorregulación: absorber/desprender calor según la temperatura corporal.

MCF	Pto Solidificación (°C)	Pto Fusión (°C)	Calor latente fusión (cal/gm)
Heneicosano	35,9	40,5	-
Eicosano	30,6	36,6	59
Nonadecano	26,4	32,1	-
Octadecano	25,4	28,2	58
Heptadecano	21,5	22,5	51
Hexadecano	16,5	18,5	57

En el caso concreto de las prendas deportivas, éstas deben proporcionarnos un equilibrio entre el calor generado por el cuerpo mientras se practica una actividad física y el calor liberado al ambiente. A menudo el calor generado por el cuerpo durante una actividad física intensa no es liberado al ambiente en la cantidad necesaria, y como resultado genera una situación de estrés térmico, por lo que estas prendas comunes no satisfacen el requisito de confort necesario. Durante los períodos de descanso entre actividades generamos menos calor y si se mantiene la misma liberación de calor, pueden darse casos de leve hipotermia. Existen algunas prendas comerciales que poseen microcápsulas-MCF, como por ejemplo la marca registrada OUTLAST®, que ayudan a prevenir ese tipo de incomodidades. De hecho, en el caso de la generación de calor, el MCF absorbe la energía gracias al proceso de solidificación. Ese sistema permite regulaciones térmicas de la prenda y del usuario. Se regula la temperatura corporal gracias a fibras inteligentes, muy ligeras, que aíslan al cuerpo completamente de las bajas temperaturas y

permiten una total expulsión de la transpiración al exterior. Su poco peso y grosor permiten una gran libertad de movimientos y por consiguiente una gran comodidad.

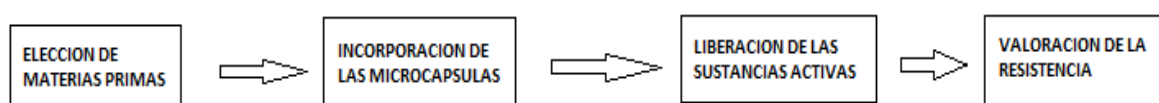


Figura 4: Ejemplo utilización tejidos inteligentes.

La dinámica en la ropa deportiva es la siguiente, ante:

- Fuerte actividad: Desprendimiento del calor absorbido en las microcápsulas. La microcápsula de MCF absorbe calor y transforma momentáneamente su estado sólido en estado líquido.
- Baja actividad: Liberación del calor almacenado en las microcápsulas. La microcápsula de MCF se transforma totalmente en estado líquido y ya puede desprender temperatura.

“Ni demasiado calor, ni demasiado frío – sólo bien. Esta es la manera más fácil de explicar lo que los MCF hacen por ti.”, breve resumen divulgativo con el que un fabricante de este tipo de artículos pretende hacer llegar de manera sencilla la tecnología de estos compuestos al consumidor. Outlast Technologies, Inc.



De lo anteriormente desarrollado podemos evidenciar ciertas ventajas y desventajas principales:

Ventajas

- Fácil aplicación industrial y gran abanico de posibilidades.
- No se alteran las propiedades textiles existentes.
- Microcápsulas incoloras.
- Productos de valor añadido.
- Cambio de color ante una variación de luz o temperatura.

Inconvenientes

- Durabilidad del efecto.
- Resistencia a los ciclos de lavado.
- Resistencia al secado y al planchado.

Concluyendo, los textiles inteligentes proporcionan una evidencia del potencial y de las enormes oportunidades que todavía pueden realizarse en la industria del textil, en la moda o en el diseño, así como en el sector de textiles técnicos gracias a los MCF. Es evidente, por otro lado, que estos progresos son el resultado de una colaboración activa entre personas de diferentes disciplinas: ingeniería, ciencia, diseño, desarrollo de procesos, negocios y mercado. Nuestra vida cotidiana, en los próximos años, se regulará significativamente por dispositivos inteligentes y muchos de estos dispositivos estarán integrados en prendas o distintos sustratos textiles.

1.3.3. Transporte

El objeto de este punto es reflexionar sobre el empleo de los materiales de cambio de fase en el transporte de los productos perecederos y facilitar su empleo.

Se expondrán los problemas de localización de estos materiales y los empleos especiales de diferentes cajas y MCF en diversos estados o de diversas temperaturas, y sobre todo la gran importancia que tiene la masa del producto perecedero y el factor de forma del contenedor.

Se han analizado los materiales que se emplean para el transporte de productos perecederos y los sistemas utilizados en los diferentes tipos de comercialización.

Existe una problemática evidente que deriva directamente del mantenimiento de la temperatura durante su transporte. Ésta debe hallarse en márgenes tan restringidos como los que se requieren para ciertos fármacos y vacunas, problemas que vamos a poder solventar gracias a los MCF.

Revisando en conjunto el aislamiento y la acumulación de calor necesarios para algunos de los sistemas de transporte, se desprende lo a continuación expuesto.

Muchos transportes especiales requieren márgenes muy estrechos en cuanto a variación de temperatura, no se debe superar ni bajar de una determinada temperatura, para lo cual resultan muy interesantes, como indicamos los MCF.

Hay un gran número de productos farmacéuticos, sanitarios y alimenticios, que requieren esta conservación a temperaturas constantes, siendo muy importante que dicha temperatura se mantenga durante su transporte. Las cadenas de frío son fundamentales para dichos productos.

En muchos de los casos resulta imposible eliminar por completo los sistemas de producción de frío de tipo mecánico y se necesita el uso de vehículos frigoríficos. Cuando las cantidades de productos perecederos son pequeñas, o bien, su mantenimiento resulta muy complejo se cuenta con el uso de los materiales de cambio de fase MCF. Estos materiales presentan numerosas ventajas al tener una temperatura constante y requerir una gran cantidad de energía para que se produzca dicho cambio de fase.

Siempre se han utilizado para el transporte de alimentos nieve y hielo, posteriormente se pasó a la nieve carbónica y al nitrógeno líquido, junto a las mezclas eutécticas.

Ciertos productos alimenticios, como pescados y mariscos, necesitan de una buena humectación superficial. Para ello se emplea el hielo en escamas o en láminas, y cada vez más se está introduciendo la opción del "hielo líquido". En el resto de casos y, particularmente, en el del transporte aéreo se utilizan productos estancos debido a los problemas con la recogida de exudados^[7]. Como decimos existen ciertos productos perecederos que no deben bajar o sobrepasar sus temperaturas de transporte de un valor marcado y para ello se necesita una barrera. Dicha barrera puede ser inferior o superior a una

temperatura determinada. Este limitante se materializa con la temperatura de cambio de fase de un MCF.

Ante un rango de temperatura de transporte muy amplio, resulta muy fácil escoger el MCF. En algunos casos, si no se conocen las temperaturas del ambiente se complica esta elección. En esas situaciones el hecho de introducir parte del MCF, en cada una de las fases, parece una buena solución.

Otro problema remarcable es sin duda el aislamiento térmico del contenedor. En cada supuesto, habrá una solución distinta, a elegir entre aislar más o introducir más acumulador.

Las temperaturas de transporte más utilizadas son las criogénicas del nitrógeno líquido (-196°C), nieve carbónica (-80°C), congelados (-20°C), refrigerados (de 2 a 6°C) y otras particulares (de 10 y 18°C).

Los MCF más empleados han sido los de -21°C , -3°C , 6°C y 18°C , siendo los negativos sales eutécticas, y los positivos, parafinas u otros productos derivados del petróleo. En general hay muchos más MCF en el intervalo de -30 a 40°C . Todos estos productos en comparación con el hielo, que permite una temperatura de 0°C , son menos energéticos, por lo que se recurre a ellos cuando no es posible el empleo del primero.

Para mantener una temperatura fija en un recinto es necesario suministrarle la energía térmica igual y de signo contrario a las entradas o salidas de calor y por tanto el producto del área del MCF por el incremento de temperatura, por el coeficiente global de transmisión, deberá ser igual al producto del área del contenedor por el incremento de temperatura del exterior al interior y del coeficiente global del mismo, es decir, que se debe cumplir

$$Q = S_a \cdot (T_a - T_i) \cdot U_a = S \cdot (T_e - T_i) \cdot U$$

Los valores de U_a suelen ser de $10 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ y para las cajas más usuales de poliestireno expandido de espesores entre 10 y 80 mm , se ha considerado un coeficiente de conductividad de $0,030 \text{ Kcal/h} \cdot \text{m} \cdot ^{\circ}\text{C}$ ($32 \text{ mW/m} \cdot \text{K}$). Conociendo el producto perecedero y la cantidad que deseamos transportar, se puede determinar la densidad de almacenamiento y el volumen. Con estos datos podremos buscar la dimensión del contenedor, definir la temperatura del MCF, y en función del tiempo del transporte y de la temperatura del ambiente, calcular el acumulador necesario según el coeficiente global de la caja. Debemos tener en cuenta su distribución en paquetes, prever la ubicación de los mismos en la caja y calcular el volumen interior y exterior de la misma.

El problema es más complejo que todo esto, la temperatura interior no se puede imponer. Esta temperatura se obtiene de la ecuación anterior y variara a lo largo del tiempo, en función de la temperatura exterior y, sobre todo, si a su vez lo hace el mecanismo de convección dentro del contenedor.

Esto resulta muy importante y se recurre normalmente a un estudio experimental, en el que se deduce que para optimizar la cantidad del acumulador en función del contenedor es recomendable:

- Colocar los MCF en la zona superior, considerando de 6 a 10°C el salto de temperatura entre el acumulador y el ambiente, según sea elevado o reducido el acumulador o el tiempo de transporte.
- No sobrepasar los 30 mm de espesor de las placas de MCF. Interesa también para no tardar mucho en su congelación, en aire menos de 7 h y en armario de placas menos de 2 h.

En el transporte, estos productos además de los factores técnicos descritos existen otros a tener muy en cuenta, como son los económicos.

- En el transporte retornable, tanto la caja como los MCF pueden ser reutilizables y se amortizan con un cierto número de usos.
- Según la vía empleada, tenemos transporte por: carretera, ferrocarril, navío, avión, correo postal, etc...los costes son muy diferentes, estas tarifas pueden suponer un coste adicional considerable dependiendo de cada caso.
- El propio valor del producto y el riesgo que conlleva su deterioro, cobran importancia, abriéndose camino para las compañías aseguradoras y las distribuidoras.
- El volumen requerido de las cajas.
- El volumen de las instalaciones de frío necesario para congelar los MCF.
- El coste de la mano de obra.
- Las producciones y estacionalidades del producto.
- Los tipos de mercados.
- Etc.

En general, las cajas grandes, los mejores aislantes, los MCF de mayor calor latente, son los más interesantes y atractivos, pero para cada caso particular habrá una solución más segura y económica. Dos cajas de la misma capacidad, pueden variar mucho sus dimensiones exteriores en función de la calidad del aislante y del MCF.

Hay muchas aplicaciones de los MCF aún por desarrollar, como el transporte mixto o a diversas temperaturas. Cada vez es más necesario el reparto de pequeñas cantidades de productos perecederos a diversas temperaturas, no estando justificado para estos casos el uso de diversos vehículos llevando poca cantidad de productos a diferentes temperaturas. Como alternativa se puede llenar el vehículo de mayor cantidad de producto, pudiendo ser productos perecederos o no, y en cajas o contenedores llevar los restantes acondicionados a las temperaturas adecuadas con los MCF.

Un problema limitante es la bajada de la temperatura al enviar los productos con MCF, debido a que el producto o el MCF se encuentran a una temperatura por debajo de la recomendada para el transporte. El frío almacenado en forma de calor sensible, no suele ser grande pero puede llevar fuera del rango permitido a los productos en los tiempos iniciales del transporte. En algunas cajas sofisticadas, para evitarlo se coloca el MCF en recintos y se varía la salida del aire de a través de él, poco a poco o en función de la desviación de la temperatura con la deseada.

También se puede introducir en estas cajas sofisticadas medidores de temperatura e integradores de tiempo-temperatura, que nos permitan conocer la historia térmica del transporte.

Pensamos que cada vez más se tenderá, en el transporte de productos perecederos muy delicados, a la trazabilidad térmica del producto desde su fabricación o preparación, hasta su uso. Esto supone el empleo de indicadores de temperatura-tiempo que nos digan mediante un cambio de color o señales telemáticas, si su estado de conservación ha sido adecuado.

En general, el transporte de los productos perecederos es un compromiso económico con unos condicionantes técnicos muy limitantes, cuanto más se conozca la tecnología y los costes reales asociados, mejor se podrán analizar los gastos y beneficios, culminando en una mejor resolución de los problemas.

- Cuando son muchas las cajas o contenedores a transportar, mejor se deberán realizar los estudios y se deberá recurrir a la

experiencia y a la optimización de: pesos, dimensiones, aislamientos y a los MCF y sus temperaturas.

- Cuanto más caro es el producto y cuanto más delicado es el transporte, se deberán realizar estudios más complejos y tomar medidas de seguridad, aunque supongan sobre costes de los componentes.
- En un futuro se tenderá a materiales más aislantes para reducir espesores de aislamiento y disminuir volúmenes.
- En productos frágiles o muy delicados, el contenedor, se deberá proyectar con su aporte aislante, acumulador y resistente a los golpes.
- Los MCF, se deberán estudiar en cada caso, desde el punto de vista térmico, compatible con los materiales en que se pueda colocar y con los productos, optimizando su cantidad, área y espesor de los recipientes en que se introduzca.

El empleo de los MCF se considera muy interesante en el transporte de muchos productos perecederos o que requieran controlar su temperatura. Para este empleo se requiere estudiar con mucho detenimiento las diversas soluciones térmicas posibles, llegando a un equilibrio técnico y económico en cada caso. Esta tarea es muy compleja, pues muchos de los componentes que intervienen están relacionados entre sí, como se ha podido ver al analizar algunos casos estudiados.

Cada tipo de producto y forma de comercialización introduce unas particularidades que deben tenerse muy presentes. En general, en el transporte el volumen, la forma y dimensión del contenedor tienen gran importancia. En un futuro próximo se dispondrán de cajas más sofisticadas para tener seguridad en el uso o comercio de productos muy delicados y será generalizará la trazabilidad total incluida la térmica.

2. Materiales

2.1. Polietileno de alta densidad (HDPE)

Pasamos a describir con más detalle el HDPE utilizado para la realización de este proyecto. En la Tabla 3 se resumen las características más importantes suministradas por el fabricante (Dow Pastics).

La resina de polietileno de alta densidad 25055E es una resina con una distribución de pesos moleculares muy estrecha, con excelentes propiedades de flujo, desarrollada para proporcionar a las piezas compactadas excelentes propiedades mecánicas, alto brillo y acabado superficial, con un mínimo alabeo.

1. Valores típicos, no deben interpretarse como límite de especificación.
2. Probeta moldeada por compactación.
3. Agente de ensayo: Antarox CO-630 al 100%.
4. 250°C, 2 segundos inyección.

Tabla 3: Descripción propiedades Resina de Polietileno.

Propiedades Físicas ⁽¹⁾	Unidad	Método de Ensayo	Valores
Índice de Fluidez, 190°C /2,16 Kg	g/10 min	ISO 1133	25
Índice de Fluidez, 190°C /5,00 Kg	g/10 min	ISO 1133	62
Punto de Reblandecimiento Vicat ⁽²⁾	°C	ISO 306 (Método A)	124
Propiedades Físicas ^(1,2)	Unidad	Método de Ensayo	Valores
Dureza, Shore D		ISO 868	65
Resistencia en el Punto de Fluencia	MPa	ASTM D-638	25
Tracción Máxima	MPa	ASTM D-638	27
Alargamiento en la Rotura	%	ASTM D-638	200
Módulo de Flexión, Secante 2%	MPa	ASTM D-790	870
Impacto por Tracción	kJ/m ²	ASTM D-1822	55
Resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR) ⁽³⁾	H	ASTM D-1693	0,7
Propiedades Reológicas ⁽¹⁾	Unidad	Método de Ensayo	Valores
Fluidez en Espiral ⁽⁴⁾	Mm	Método Dow	1090
Contracción	%	ASTM D-955	2,1

2.1. Cera parafina (P)

Actualmente existe una generación nueva de materiales de almacenaje de calor ecológicos que utilizan los procesos de cambio de fase entre sólido y líquido (la fusión y solidificación) para almacenar y liberar grandes cantidades de energía térmica a una temperatura prácticamente constante.

La cera utilizada en el proyecto ha sido, concretamente, la cera Rubitherm RT 31, cuyas propiedades quedan descritas a continuación:

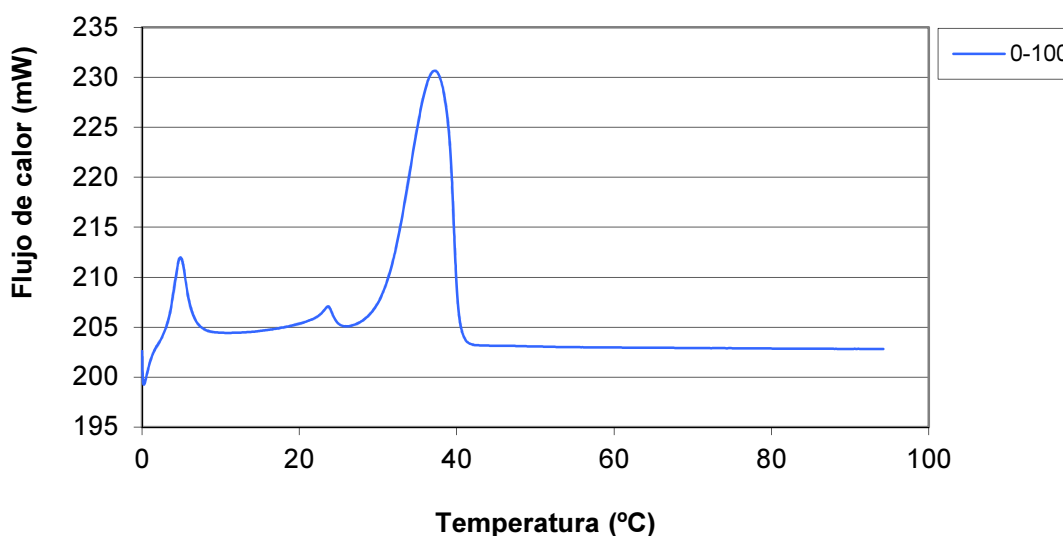
- Alta capacidad de almacenaje de energía térmica.

- Ningún efecto de subenfriamiento.
- Ecológicamente inofensivo y no tóxico.
- Químicamente inerte.

DSC

En la siguiente figura se muestra el análisis de la cera parafina realizado mediante DSC. Se determinaron su temperatura y entalpía de fusión, obteniéndose unos valores de 37.3°C y 119 J/g respectivamente.

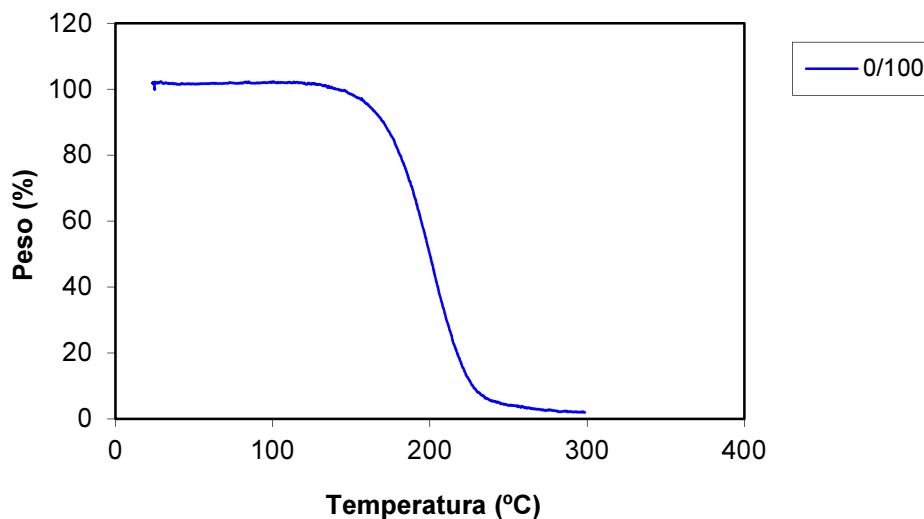
Figura 5: Calorimetría diferencial de barrido de la cera parafina P.



TGA

Como podemos apreciar en la Figura 6, la cera parafina se descompone en una sola etapa. El inicio de esta degradación la encontramos a 137°C y finaliza aproximadamente a 259°C, siendo la velocidad de descomposición de esta etapa elevada.

Figura 6: Curva correspondiente al análisis termogravimétrico de la cera parafina P.



Densidad

Se llevó a cabo la determinación de la densidad de la cera parafina mediante el uso del picnómetro Accupyc, obteniendo un valor medio de 0,8170 g/cm³ de densidad.

Tabla 4: Hoja de datos. RUBITHERM PHASE CHANGE MATERIALS.

RUBITHERM RT 31	UNIDADES	VALORES TÍPICOS
Capacidad de almacenaje de calor	J/Kg	169
Densidad líquida (a 45°C)	Kg/l	0.76
Volumen de expansión (en rango de cambio de fase)	%	16
Conductividad del calor	W/(m*K)	0.2
Viscosidad (a 50°C)	mm ² /s	28.57
Punto de inflamación	°C	174
Corrosión		químicamente inerte con respecto a la mayoría de los materiales
Peligrosidad para el agua		Nivel 1 (WGK 1)

3. Procedimiento Experimental

3.1. Obtención de las mezclas HDPE/P

Un compuesto estable de forma constituido por parafina y HDPE debe atender a un gran número de exigencias, ya que su posterior uso en sistemas de calefacción y/o climatización así lo precisarán. Se debe hacer hincapié, como ya hemos comentado, en la correcta selección del tipo de parafina a utilizar y regirnos siempre en términos de temperatura de fusión y entalpía.

En este sentido, el objetivo de este proyecto ha sido preparar compuestos de tipo de parafina P (la $T_m = 37^\circ\text{C}$) /HDPE como MCF estables de forma y determinar sus propiedades térmicas y mecánicas.

En primer lugar se llevó a cabo la preparación de las diferentes mezclas constituidas por proporciones variables de polietileno de alta densidad y cera parafina. Las mezclas realizadas se indican en la Tabla 5. Pasamos a detallar todas y cada una de las pruebas realizadas a dichas mezclas.

Tabla 5: Mezclas HDPE/P realizadas.

Mezclas	%Vol. Componentes	
HDPE/P	HDPE	P
90/10	90	10
80/20	80	20
70/30	70	30
60/40	60	40
50/50	50	50
0/100	0	100

3.2. Densidad Picnométrica: Picnómetro Helio (Marca Accupyc)

El picnómetro Accupic 1330 tiene como finalidad el cálculo de la densidad real. Este picnómetro es un analizador de la medida de sólidos, para ello se sirve del uso de un gas, concretamente, Helio.

Aspectos a destacar del equipo:

- Se encuentra totalmente automatizado y nos permite obtener rápidamente y de manera precisa muestras de una gran variedad

de materiales, desde polvo fino, pellets a sólidos compactos ó fragmentados.

- La técnica que utiliza es el desplazamiento de Gas (Helio en este caso), siendo capaz de obtener resultados en 5-10 minutos con máxima exactitud y reproducibilidad.



Figura 7: Picnómetro Accupic 1330.

3.3. Mezcladora (Marca Haake)

Hemos de ser conscientes de la importancia que cobra la etapa de mezclado en la fabricación de este tipo de materiales. Todos los estudios posteriores estarán condicionados por esta primera etapa.

Una vez planteadas las diferentes mezclas, con sus respectivos porcentajes, es el momento de realizar las mezclas en una mezcladora de doble husillo. Para los ensayos realizados se ha utilizado un equipo mezclador interno (Figura 8), de la marca ThermoHaake. Esta mezcladora de medición cuenta con un sistema de extrusión de última generación controlado mediante un software informático integrado, el “HAAKE PolylabSystem”. Desde este software podemos introducir los factores de procesado según las necesidades específicas de nuestros productos. La mezcladora está constituida por dos rotores (Figura 8) que giran en sentidos opuestos. Este equipo tiene una velocidad de cizalla en torno a 1900 s^{-1} y trabaja en continuo para poder obtener volúmenes de material más grandes. El material mezclado nos servirá más tarde para un posterior moldeo por inyección o extrusión.

La mezcladora es el equipo más recomendado ya que combina la aplicación de altas velocidades de cizalla para obtener una mezcla homogénea, junto con un tiempo de residencia en el equipo muy reducido, lo cual evita la degradación de los componentes debida a la alta temperatura que se alcanza en su interior.

Se utiliza una mezcladora de doble husillo para poder obtener mayor cantidad de mezcla. En este caso sólo fue necesaria una pasada por el equipo para obtener una mezcla homogénea.

Las mezclas se prepararon en la mezcladora de doble husillo según un perfil de temperaturas de 150/155/160°C y todo el proceso se realizó a 40 r.p.m. durante 15 minutos. Teniendo en cuenta la geometría del equipo, esta velocidad de giro corresponde a velocidades de cizalla de 20 y 250 s⁻¹. Los rotores se pueden observar en las dos fotografías de las Figuras 9 y 10.



Figura 8: Mezcladora Thermo Haake Rheomix.

La elección de las temperaturas utilizadas en el proceso está relacionada con la temperatura de degradación de nuestra cera parafina. El control de temperatura está automatizado gracias al soporte informático.

El husillo de la mezcladora es el encargado de transportar y homogeneizar las mezclas, gracias a la aplicación de presión que ejerce sobre las mismas.

Como comentamos, resulta muy recomendable el uso de una mezcladora en el proceso de fabricación a la hora de obtener unas propiedades óptimas, puesto que:

- El transporte es constante, sin alteraciones en el caudal de material fabricado.
- El resultado es una masa mecánica y térmicamente homogénea.
- Permite transformar el material por debajo de su límite de degradación térmica, química o mecánica.
- Su refrigeración se realiza mediante un caudal de aire comprimido, que varía dependiendo de la elección de la temperatura en la máquina.
- El depósito de mezclado tiene un volumen de 120 cm^3 y los rotores de 51 cm^3 , quedando así un volumen máximo de 69 cm^3 .

Para evitar el desgaste de este equipo, la cámara y los depósitos están recubiertos por nitruro de titanio.

El par de torsión que ofrece el material al ser cizallado dentro de la cámara durante el proceso de mezclado, es medido por un sensor. Este es un parámetro proporcional a la viscosidad de la mezcla. No proporciona un valor real, pero nos permite realizar comparaciones entre diferentes materiales. Posteriormente se elaborarán gráficas que reflejen la variación del par de torsión con respecto al tiempo. De dichas gráficas se obtiene, gracias a este parámetro, la homogeneidad de los ensayos y su posible degradación.



Figura 9: Cámara de mezcla.

Para obtener el compuesto deseado, se han realizado 6 mezclas con diferentes proporciones en volumen de cera parafina y HDPE.

Una vez conocidas las cantidades de los diferentes constituyentes que van a ser mezclados, deben seleccionarse los parámetros de mezclado.

- Los parámetros de procesado a seleccionar desde la mezcladora durante la fabricación son la temperatura y la velocidad de giro de los rotores.
- Una vez que se han seleccionado los parámetros y se han reflejado en el programa de la mezcladora, se realiza un recalibrado del punto de torque para establecer su valor con la cámara vacía antes de empezar cada experimento.
- En el esquema que se muestra en la Figura 11 se puede observar donde está la boquilla de entrada para introducir los constituyentes (1), el émbolo que empuja el material dentro de la cámara (2) y el pestillo de seguridad (3).

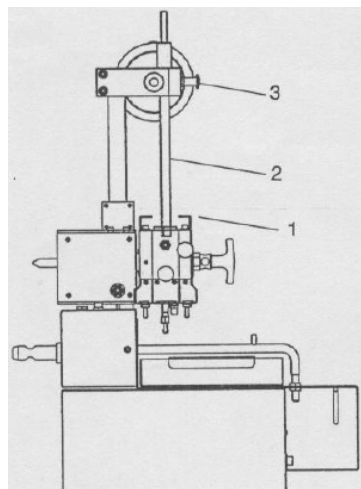


Figura 10: Esquema de perfil de la mezcladora.

- Tras el paso de los constituyentes por el depósito se procede a recoger el polímero fabricado con la ayuda de una espátula y una paleta.

- Una vez enfriado el producto, se introduce en una bolsa marcada para poder realizar futuras pruebas de caracterización sobre la muestra.
- El programa registra el proceso con un gráfico que refleja el par de torsión frente al tiempo de duración del ensayo.

3.4. Propiedades Reológicas (Marca Rheocap)

Se ha llevado a cabo un estudio reológico de los componentes del sistema, polietileno de alta densidad y cera parafina, así como de las diferentes mezclas, en un reómetro capilar de la marca Haake modelo Rheocap S20. Las medidas se realizaron en el intervalo de velocidades de cizalla y temperatura a las que posteriormente tendrá lugar el proceso de compactación. De esta forma tenemos la seguridad de que se selecciona el sistema que posee una viscosidad adecuada para el procesado.

En la Figura 12 se muestra un esquema global del equipo. Este consta de un cilindro termostatzado donde introducimos nuestra muestra y a través de dicho elemento se produce el desplazamiento del pistón. En el extremo inferior se encuentra la boquilla que cuenta con un pequeño orificio capilar de 1 mm de diámetro (D) y una longitud de 30 mm (L). Al aplicar una presión al pistón, que se mueve a velocidad constante, el material fundido pasa a través del capilar. El intervalo de presiones del transductor que se ha utilizado para las mezclas de HDPE/P mide de 0-500 bar. Las medidas se han llevado a cabo con un capilar con la siguiente relación $L/D=30$, ya que en este caso no resulta necesario realizar las correcciones en la presión.



Figura 11: Reómetro Rheocap S20.

Las curvas de flujo y viscosidad de las mezclas de HDPE/P, así como de los componentes puros, se determinaron dentro de un intervalo de velocidades de cizalla de 100 a 10000 s^{-1} . En cuanto a la temperatura, las medidas se han llevado a cabo a 160°C, igual que en el proceso de mezclado.

3.5. Compactación con platos calientes

Se compactaron probetas de tracción de las mezclas P/HDPE realizadas en la mezcladora. Las dimensiones del modelo utilizado para la compactación de las probetas se muestran en la Figura 13.

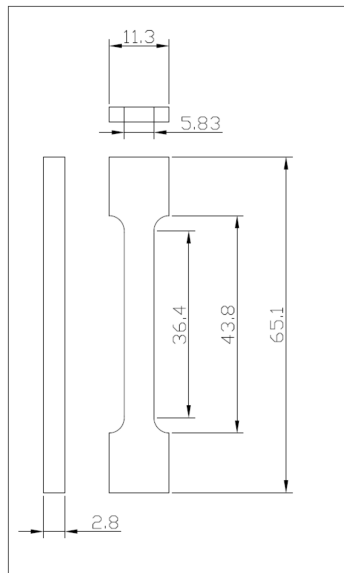


Figura 12: Geometría del molde utilizado.

La prensa con la que se llevó a cabo la compactación es de la marca Fontyne Presses, a continuación mostramos una imagen de la misma.



Figura 13: Equipo de compactación utilizado.

Las temperaturas de compactación se seleccionaron en base a los resultados obtenidos en los ensayos de calorimetría diferencial de barrido y el análisis termogravimétrico. Mediante el control de variables como las temperaturas y velocidad de compactación, la presión y la post-presión, se obtuvieron probetas libres de defectos constructivos.

Se compactaron probetas de tracción de las diferentes mezclas HDPE/P para evaluar su comportamiento mecánico. Todas las mezclas se compactaron a la misma temperatura, 160°C.

El proceso de compactación tuvo lugar a 160°C durante 5 minutos y, aplicando una presión de 45 kN.

3.6. Propiedades Térmicas

Para poder determinar la existencia de miscibilidad entre los componentes del sistema así como para estudiar su proceso de degradación, se llevó a cabo la caracterización térmica de las mezclas HDPE/P. Dicha caracterización se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico dinámico (DMTA) de las muestras.

3.6.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis de DSC realizados para cada una de las mezclas HDPE/P tuvieron lugar bajo una corriente constante de nitrógeno a la presión atmosférica. Las muestras, de aproximadamente 10 mg, se midieron en un recipiente de aluminio sellado. El análisis mediante DSC se llevó a cabo desde los 20 hasta los 160°C a una velocidad de 10°C/min y se mantuvieron a esta temperatura durante 10 minutos. Posteriormente, se enfriaron hasta 20°C a la misma velocidad y, se mantuvieron a esa temperatura durante otros 10 min. Finalmente, se realizó un segundo calentamiento hasta 160°C a 10°C/min y se determinaron las temperaturas y entalpías de fusión a partir de los valores del pico en este segundo barrido.

3.6.2. Análisis térmico dinamomecánico (DMTA)

El Análisis Térmico Dinamomecánico (DMTA) es una de las herramientas más potentes para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros. Esta técnica registra las propiedades viscoelásticas dependientes de la temperatura.

El DMTA detecta cambios de movilidad interna de las moléculas y una de sus aplicaciones más extendidas es la determinación de la temperatura de transición vítrea de este grupo de materiales.

En nuestro ensayo el análisis térmico dinamomecánico se ha empleado para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada una de las mezclas HDPE/P. Esta técnica consiste en aplicar un pequeño esfuerzo, normalmente de tipo sinusoidal, sobre la muestra, registrándose así una deformación. Los materiales elásticos transforman esta energía mecánica en energía potencial, siendo completamente recuperable (Ley de Hooke). Los líquidos ideales fluyen y no almacenan energía, disipándola en forma de calor. Los polímeros, sin embargo, tienen un comportamiento viscoelástico, en mayor o menor medida, dependiendo de la temperatura. Ante una deformación sinusoidal se produce un esfuerzo, también sinusoidal, desfasado. Este ángulo de desfase (δ) es nulo para los materiales totalmente elásticos, y 90° para los materiales viscosos ideales. Este desfase es función de la energía que disipa el sistema y proporciona información sobre los movimientos moleculares que tienen lugar en la macromolécula. Cuando se produce una relajación en el sistema, se produce una respuesta viscoelástica del material y se registra un desfase de la respuesta (esfuerzo) frente a la deformación.

Se obtuvieron los valores de las temperaturas de transición vítrea de cada uno de los componentes y de las mezclas. En los resultados experimentales se muestran las curvas de tangente (δ) en función de la temperatura, y la temperatura de transición se define a partir del pico de la curva.

Los ensayos de DMTA se realizaron desde -135 hasta 140°C , con una velocidad de calentamiento de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un equipo DMAQ800 de la marca TA Instruments. La frecuencia aplicada fue 1 Hz con una amplitud de $20\text{ }\mu\text{m}$. Las muestras se fijaron en el modo de flexión en un soporte de tipo single cantilever.

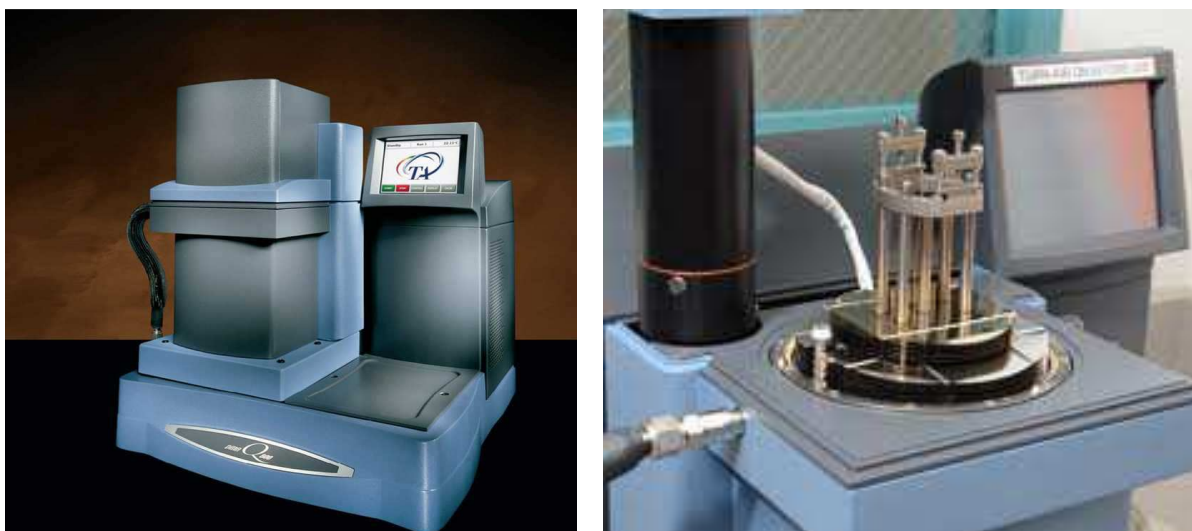


Figura 14: Equipo de ensayo dinanomecanico.

3.6.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante TGA se determinaron los intervalos de temperatura en los que tiene lugar la degradación de cada uno de los componentes de nuestras mezclas. El ciclo térmico al que se sometió el ensayo consistió en un calentamiento en atmósfera de nitrógeno desde 40 hasta 600°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y, se tomaron muestras de aproximadamente 10 mg .

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el

tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de:

- i) una balanza analítica sensible;
- ii) un horno;
- iii) un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva)
- iv) un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

Son asequibles comercialmente diversos diseños diferentes de termobalanzas que son capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masas van desde 1 g hasta 100 g. Sin embargo, el tipo de balanza más común tiene tan sólo un intervalo entre 5 y 20 mg. Si bien, el soporte de la muestra debe estar situado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno.

El intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se usan en termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1500°C. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200°C/min. Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno y argón para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra. En algunos análisis es deseable cambiar los gases de purga a lo largo del análisis.

En general, la preparación de una muestra para realizar análisis termogravimétrico no conlleva dificultades. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña (~10 mg) de muestra sobre una cápsula de platino y ésta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura puede, en principio, obtenerse introduciendo un pequeño termopar directamente en la muestra. Sin embargo, este procedimiento rara vez se sigue debido a las posibles descomposiciones catalíticas de las muestras, a las potenciales contaminaciones de las mismas y errores de pesada que provienen de las terminaciones del termopar. Debido a estos problemas, las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra. Las temperaturas registradas dan entonces la temperatura real de la muestra. La reproducibilidad típica de un programa concreto es de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ en todo el intervalo de operación del instrumento.

3.7. Propiedades Mecánicas: Ensayo de Tracción

Para poder caracterizar mecánicamente cada mezcla, se realizaron ensayos de tracción de las mezclas de HDPE/P compactadas en una máquina universal de ensayos Shimadzu AG-I. La velocidad seleccionada fue 50 mm min^{-1} y, para cada composición, se ensayaron un mínimo de 2 probetas.



Figura 15: Equipo de ensayos de tracción.

4. Resultados

4.1. Densidad Picnométrica

Se ha determinado la densidad picnométrica de las mezclas HDPE/P realizadas, siendo los valores obtenidos mostrados en la Figura 18. Podemos observar cómo, a medida que aumenta el contenido de cera parafina en la mezcla, la densidad de las muestras disminuye.

Además, en esta misma gráfica, se muestran los valores de densidad de cada una de las mezclas calculados a partir de la regla de las mezclas, véase la línea continua adjunta. Podemos concluir que los resultados experimentales coinciden prácticamente con los valores de densidad teóricos, de lo cual se desprende que no existe pérdida alguna de la cera (componente de menor temperatura de degradación) durante la preparación de las mezclas.

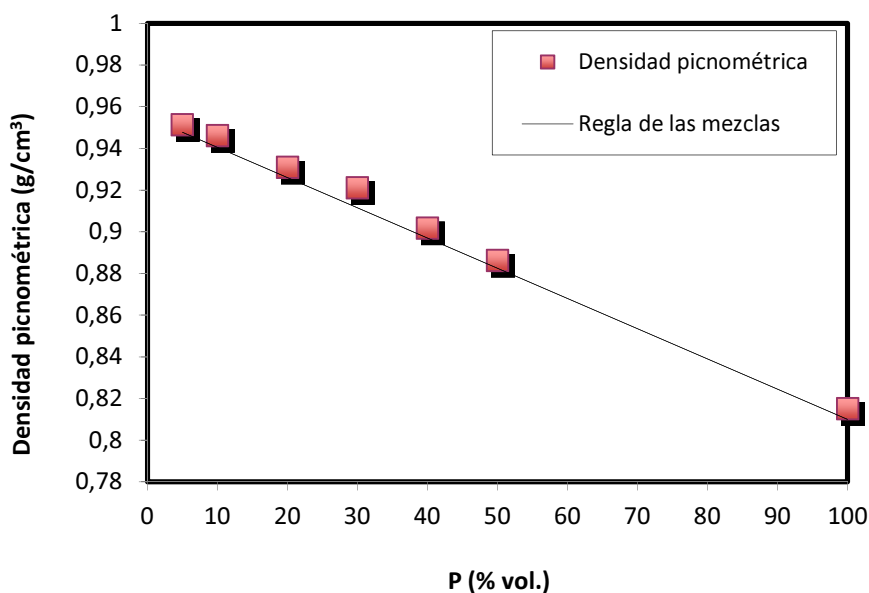


Figura 16: Densidad picnométrica de las mezclas HDPE/P.

4.2. Propiedades Reológicas

Para determinar la viscosidad de las mezclas se realizó un estudio reológico. La Figura 19 nos muestra la curva de viscosidad, es decir, la variación de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla. En la Figura se muestran las curvas de viscosidad de las mezclas HDPE/P y de los componentes puros a la temperatura de 160°C. Observamos en la figura como la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizalla, manifestando así un comportamiento pseudoplástico en el intervalo de velocidades estudiado.

Dicha disminución de la viscosidad con la velocidad de cizalla es, según algunos autores, una propiedad que se atribuye a una orientación de las cadenas y un reordenamiento con el flujo que produce una mejora de la homogeneidad del sistema^[8].

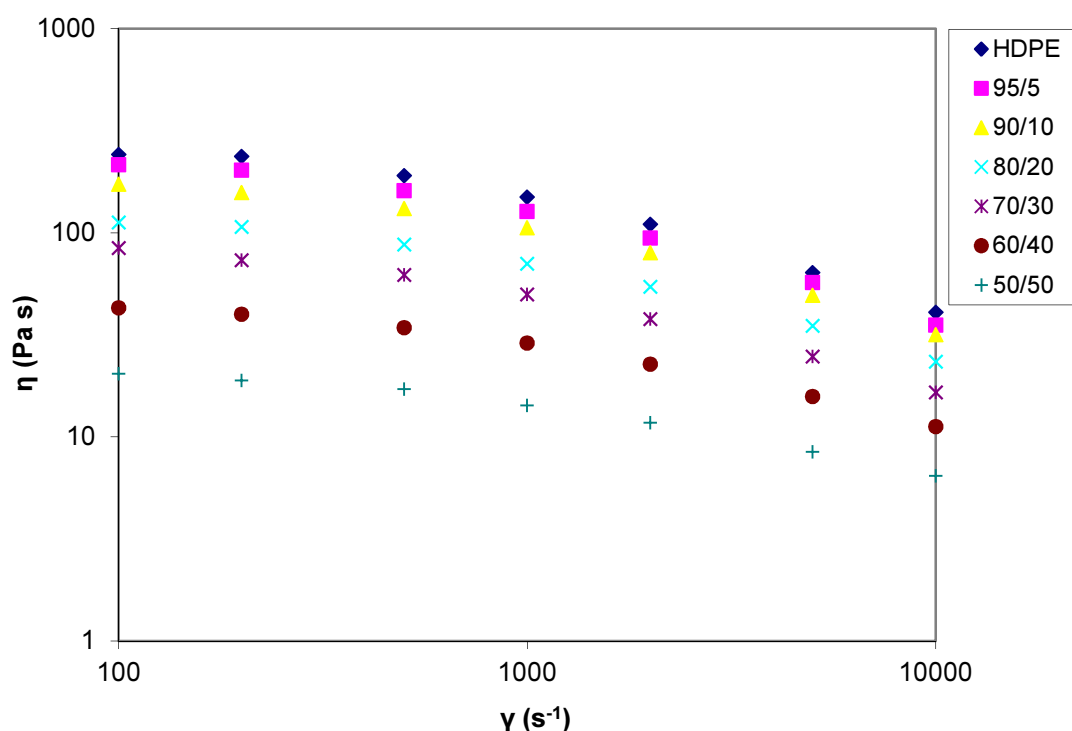


Figura 17: Curvas de viscosidad de los componentes puros y de las mezclas HDPE/P a 160°C.

Atendiendo al comportamiento manifestado por las mezclas en la anterior gráfica, deducimos que es claramente pseudoplástico, a pesar de que éste carácter disminuye a medida que aumenta el contenido de cera de las muestras. De igual forma sucede con la viscosidad, puesto que disminuye a medida que aumentamos el contenido de cera parafina en las mezclas. Esto se debe a que la parafina actúa como plastificante del polietileno, aumentando el espacio entre las cadenas de polímero y disminuyendo la viscosidad del sistema. Así, se requiere una menor energía para la rotación de enlaces y desplazamientos de cadena habiendo una menor fricción^[9,10].

Dentro de nuestro conjunto, el polietileno aporta la resistencia mecánica necesaria, mientras la cera se encarga de disminuir la viscosidad debido a su bajo peso molecular. La cantidad de parafina idónea que debe constituir el sistema será la necesaria para reducir lo suficiente la viscosidad del polietileno de forma que permita su posterior compactación, pero sin que se produzcan defectos en las piezas tras la etapa de eliminación.

Mediante la representación del logaritmo del esfuerzo de cizalla frente al logaritmo de la velocidad de deformación (curvas de flujo) del polietileno hemos podido determinar el valor del índice de flujo (n) de la Ley de potencias.

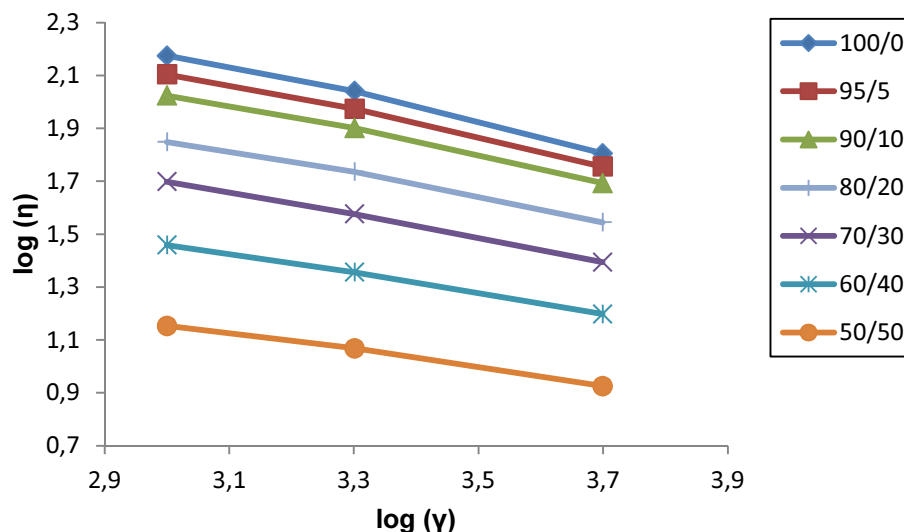


Figura 18: Índice de flujo de la Ley de Potencias (n) para las distintas mezclas.

En la Figura 20 se muestran los ajustes realizados en el intervalo lineal de velocidades de cizalla comprendido entre 1000 y 5000 s⁻¹.

Estos valores de índice de flujo obtenidos para el HDPE se han calculado para una temperatura de 160°C.

El parámetro *n* mostrado en la Tabla 6, refleja el carácter pseudoplástico de un material fundido. Cuanto más pequeño sea este coeficiente mayor será el carácter pseudoplástico del componente. Podemos observar una clara disminución de los valores de *n* según aumentamos el contenido de cera en nuestras mezclas. A medida que disminuye el parámetro *n*, aumenta el carácter pseudoplástico y disminuye a su vez la sensibilidad de la mezcla a la cizalla. Esto puede ser debido a que las cadenas de polímero presentan una mayor movilidad a alta temperatura.

Tabla 6: Índice de flujo de la Ley de potencias (*n*) para las diferentes mezclas HDPE/P.

Mezcla	100/0	90/10	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
<i>n</i>	1.61	1.60	1.57	1.52	1.47	1.41	1.32

4.3. Calorimetría Diferencial de barrido DSC

En el presente proyecto se utiliza la técnica de calorimetría diferencial de barrido para determinar varias propiedades características de una muestra. Con esta técnica es posible caracterizar procesos como la fusión y la cristalización, cuya obtención es el objetivo de este apartado. Esta técnica presenta la ventaja de obtener una respuesta rápida y sencilla que hace apropiado el desarrollo de un ensayo rutinario. En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600°C. Por esta razón, esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas.

Esta técnica medirá la diferencia de temperatura entre una muestra a tratar con respecto a una muestra de referencia y reflejará la potencia calefactora o de enfriamiento requerida para que ambas temperaturas se igualen. De esta forma obtenemos un termograma, que es una gráfica donde se representa el flujo de calor frente a la temperatura. Se pueden observar

diferentes picos en un termograma, serán positivos si se trata de un proceso endotérmico y negativos, cuando es exotérmico.

El flujo de calor será calculado a partir de la diferencia de temperatura entre ambas muestras. Cuando se comienza a calentar la muestra, se registra la diferencia de producción de calor entre la muestra y la referencia en función de la temperatura.

Cuando en la muestra se produce una fusión se absorbe calor debido al cambio de fase y como consecuencia el horno tiene que aportar más flujo de calor para que la muestra y la referencia se encuentren a la misma temperatura. Este incremento del flujo de calor se refleja en un máximo en la curva de flujo de calor del termograma, es decir, las transiciones de fases se manifiestan con un cambio de pendiente.

El proceso de DSC puede operar de manera isoterma, en este caso se mide el flujo de calor con el tiempo, manteniendo la temperatura constante, pero también puede trabajar en modo dinámico, de esta forma se mide el flujo de calor cuando la muestra es sometida a un programa de temperaturas, esta última disposición ha sido la utilizada en el presente proyecto. Así los análisis de DSC realizados para cada una de las mezclas HDPE/P tuvieron lugar bajo una corriente constante de nitrógeno a la presión atmosférica y sometiéndolos a una rampa de temperaturas concreta. Las muestras, de aproximadamente 10 mg, se midieron en un recipiente de aluminio sellado. El análisis mediante DSC se llevó a cabo desde los 0°C hasta los 160°C a una velocidad de 10°C/min y se mantuvieron a esta temperatura durante 5 minutos. Posteriormente, se enfriaron hasta 0°C a la misma velocidad y, se mantuvieron a esa temperatura durante otros 5 min. Finalmente, se realizó un segundo calentamiento hasta 160°C a 10°C/min y se determinaron las temperaturas y entalpías de fusión a partir de los valores del pico en este segundo barrido.

Existen varios aspectos que resultan de vital importancia a la hora de la caracterización térmica de nuestras muestras. El estudio de DSC nos manifiesta la estabilidad y las condiciones óptimas de almacenamiento de los compuestos mediante la determinación de las temperaturas y entalpías de fusión.

En la Figura 21 observamos los termogramas de calentamiento de cada una de las mezclas HDPE/P así como de los componentes puros.

Si prestamos atención al termograma del polietileno podemos observar un pico de fusión a 133.7°C. En el caso de la cera parafina, sin embargo, se aprecian dos picos de fusión, uno a 4.8°C y otro a 37.3°C. Así, podemos

atribuir el primer pico a una transición sólido-sólido propia de las ceras parafinas cristalinas, desde una estructura cristalina blanda (hexagonal) a una dura (ortorrómbica)^[11,12]. El segundo pico corresponde a la fusión de los cristales y se encuentra a una temperatura muy baja temperatura (37.3°C) por lo que podemos deducir que se trata de una cera bastante lineal y puede poseer aproximadamente entre 18 y 50 átomos de carbono por cadena.

En el caso de las mezclas con alto contenido de cera parafina observamos un pico de fusión a baja temperatura (que presumiblemente podemos asociar a la fusión de esta última), y otro pico a mayor temperatura, correspondiente a la fusión del polietileno. Dentro de las mezclas con menor contenido en cera, sólo se detecta el pico de fusión correspondiente al polietileno. En la mezcla 90/10 comienza a intuirse un máximo muy leve a la temperatura que correspondería a la fusión de la cera. Para contenidos de cera superiores al 20% vol. de parafina distinguimos claramente los dos picos de fusión de los componentes de la mezcla.

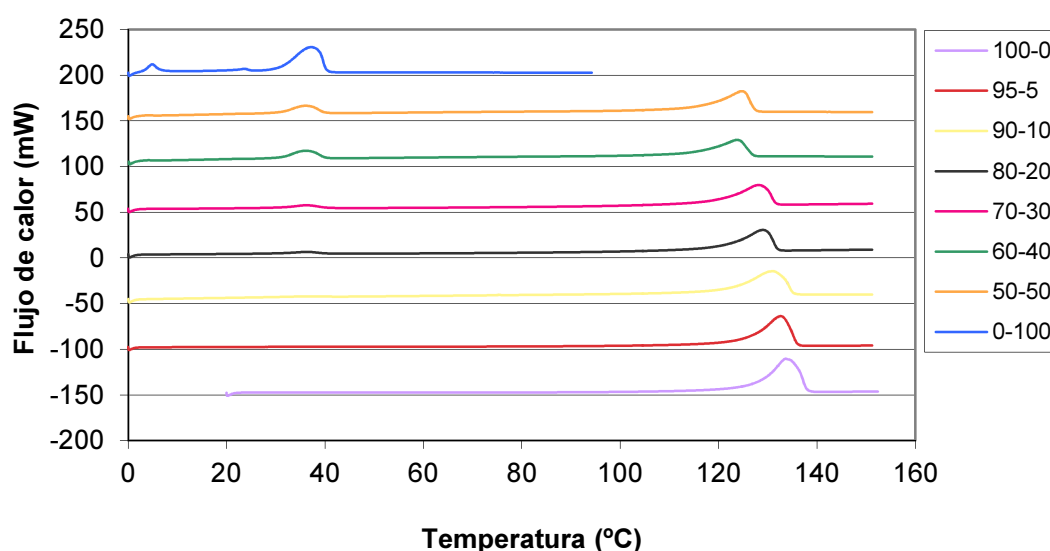


Figura 19: Calorimetría diferencial de barrido de las mezclas HDPE/P.

Un hecho importante que debemos mencionar y que podemos observar notoriamente en la figura anterior es el desplazamiento sufrido por la temperatura de fusión del polietileno hacia menores temperaturas según aumenta el contenido de cera en la mezcla. Este desplazamiento crece con el contenido en cera parafina y va desde aproximadamente 1°C para la mezcla 95/5 hasta los 9°C para la mezcla con el mayor contenido en cera. Encontramos estudios acerca de este desplazamiento experimentado por la temperatura de fusión del HDPE, en los que se atribuye al efecto diluyente que ejerce la cera parafina sobre el polietileno la causa directa de este fenómeno^[13,14]. En los rangos de la temperatura de fusión del polietileno encontramos una fase líquida que corresponde a nuestra cera parafina y que actúa como disolvente penetrando en las zonas amorfas del polímero y causando esta disminución de la temperatura de fusión. Desviaciones similares se encuentran en el caso de sistemas HDPE/P en los que un contenido de cera del 60% en vol. produce un desplazamiento de 19°C en la temperatura de fusión del polímero^[15] y, en el caso de mezclas de polietileno de baja densidad, un contenido en cera en la mezcla del 60% produce una disminución de 12°C en la temperatura de fusión^[16]. Como extremo, tenemos el caso de sistemas EVA/cera de abeja donde se produce una disminución de 25°C en la temperatura de fusión^[17]. En la Tabla 7 se recogen los valores de las temperaturas y entalpías de fusión y cristalización del polietileno en cada una de las mezclas.

Tabla 7: Propiedades del HDPE en las mezclas HDPE/P obtenidas mediante DSC. T_m y ΔH_m son temperatura de fusión y entalpía de fusión.

HDPE/P	T_m (°C)	ΔH_m (J/g _{muestra})	ΔH_m (J/g _{HDPE})	Cristalinidad (%)
100/0	134	177	177	60
95/5	133	177	186	63
90/10	131	205	226	77
80/20	129	150	186	63
70/30	128	149	210	72
60/40	122	98	160	55
50/50	125	134	262	89
0/100	119	119	0	0

En la Tabla 7 hemos obtenido los valores de las entalpías de fusión del polietileno en función del contenido de cera parafina en la mezcla. Se observa cómo disminuye a consecuencia del menor contenido de polietileno presente en las muestras, a medida que aumenta el contenido de cera parafina.

Hemos calculado el grado de cristalinidad del polietileno en base al valor de entalpía de fusión del polietileno de alta densidad 100% cristalino (293 J/g)^[18]. En la Tabla 7 se observa que no existe una variación notable en el porcentaje de cristalinidad del polietileno a medida que se mezcla con un mayor contenido de cera parafina, se aprecia una ligera oscilación pero se considera dentro del margen de error para el cálculo de este parámetro.

En segundo lugar, nos centramos en el análisis de nuestro material de cambio de fase, propiamente dicho, la cera Rubitherm. Para ello, examinamos la evolución de los valores de T_m y ΔH_m de este compuesto al mezclarlo con el polietileno de alta densidad.

Tabla 8: Propiedades de la cera parafina P en las mezclas HDPE/P obtenidas mediante DSC. T_m y ΔH_m son temperatura de fusión y entalpía de fusión.

HDPE/P	T_m (°C)	ΔH_m (J/g _{Pmuestra})
80/20	36	15
70/30	36	15
60/40	38	91
50/50	36	71
0/100	37	119

En la Tabla 8 podemos apreciar la evolución de la temperatura de fusión de la cera parafina. Para ello, hemos recogido los valores tanto del compuesto puro como de las diferentes mezclas. A simple vista, observamos que este parámetro no sufre una variación significativa según se aumenta el contenido de cera en la mezcla, permaneciendo en todos los casos sobre un valor medio de 36°C.

Atendiendo a la entalpía de fusión asociada al cambio de estado de sólido a líquido, en el caso de nuestra cera parafina, deducimos según los valores recogidos en la Tabla 8, que al incrementar el contenido de cera en nuestras mezclas no se aprecia una variación notable de este parámetro (~37°C). Por lo anteriormente expuesto, resulta razonable que el aporte de energía necesario para que se produzca la fusión también disminuya. Este fenómeno lo podemos confirmar a través de la Figura 21, en la que vemos como los termogramas correspondientes a las mezclas con mayor contenido en cera, presentan una disminución del área comprendida bajo el máximo de sus

gráficas(T_m). Por otro lado, se observa que la entalpía de fusión de la cera aumenta al aumentar el contenido de ésta en la mezcla.

Por lo tanto, desde este punto de vista nos interesaría un material que pudiera almacenar un alto calor de fusión por unidad de volumen.

4.4. Análisis Térmico Dinanomecánico DMTA

Gracias al análisis térmico dinanomecánico hemos determinado las temperaturas de transición vítrea (T_g) para el HDPE, tanto como componente puro como en sus diferentes mezclas con la cera Rubitherm. A partir de los resultados obtenidos podremos evaluar la existencia de miscibilidad entre estos componentes.

El valor tangente δ , denominado factor de pérdidas, se muestra en la Figura 22 y representa el cociente entre la energía absorbida por el material E'' y la energía elástica almacenada E' (módulo de almacenamiento) durante un ciclo de oscilación.

La Figura 22 muestra la evolución del factor de pérdidas ($\tan \delta$) con respecto a la temperatura para el HDPE puro y las mezclas en el intervalo comprendido entre -135 y 0°C. El valor de T_g obtenido para el polietileno es de -113°C. Tras observar en la Figura 22 los resultados obtenidos podemos descartar una posible miscibilidad entre los componentes puros de las mezclas, atendiendo a los dos máximos que presentan los termogramas. Dichos máximos corresponden con la T_g de cada uno de los componentes de la mezcla, por un lado el HDPE y por otro, el de la cera parafina. Si los componentes puros presentasen miscibilidad, en las gráficas tendríamos únicamente una temperatura de transición vítrea.

Las mezclas que tienen un contenido de cera del 5, 10, 20 y 30% vol. muestran un valor de T_g próximo a -114°C, correspondiente al HDPE. La T_g de la cera es difícil determinarla. Sin embargo, cuando el contenido de cera es superior aparece un solo máximo centrado en -85°C que nos indica una posible miscibilidad parcial de ambos componentes.

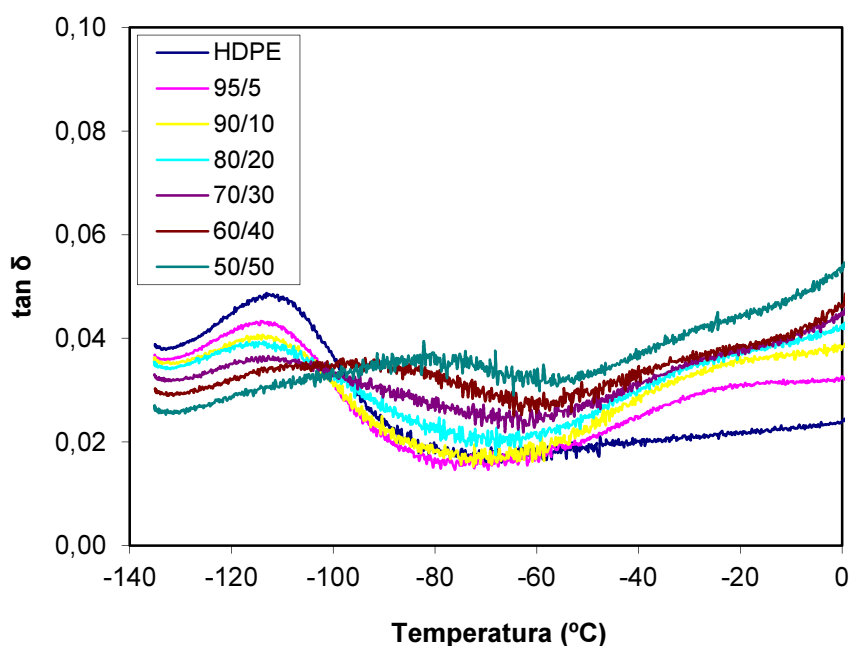


Figura 20: Dependencia del factor de pérdidas ($\tan \delta$) con la temperatura de las mezclas HDPE/P.

En la Tabla 9 se representan los valores de la T_g del polietileno a medida que aumenta el contenido de cera en la mezcla. Se observa una variación o desplazamiento de la T_g del polietileno hacia valores inferiores con el aumento de contenido de cera.

La temperatura a la cual las cadenas poliméricas experimentan un cambio en su movilidad, depende de la estructura del polímero, un pequeño cambio en la estructura puede significar un gran cambio en la T_g .

La cera actúa como un plastificante de tal forma que penetra entre las cadenas poliméricas y las separa. A esto se le denomina aumentar el volumen libre. Cuando ocurre esto, las cadenas pueden deslizarse entre sí con mayor facilidad, por lo que podrán moverse a temperaturas más bajas de lo que lo harían sin el plastificante. Así, la T_g de un polímero puede ser disminuida, con el fin de hacerlo más flexible y fácil de manipular.

Así, la variación que tiene lugar en la temperatura de transición vítrea del HDPE se puede llegar a explicar basándonos en este concepto de volumen libre. El volumen libre que queda sin ocupar entre las moléculas de polímero y

la incorporación de unidades voluminosas de cera a nuestro polímero favorece el movimiento de las cadenas causando una disminución en el valor de la T_g .

Tabla 9: Evolución de la T_g del HDPE según el contenido de cera en la mezcla.

MEZCLA	$T_g(^{\circ}\text{C})$
HDPE	-113
95/5	-114
90/10	-115
80/20	-114
70/30	-113
60/40	---
50/50	---

Por lo tanto, un mayor contenido de cera en nuestra mezcla hace que disminuya la T_g del polietileno ya que ésta actúa favoreciendo el movimiento de las regiones amorfas del polímero. La parafina es un plastificante del polietileno que aumenta el espacio entre las cadenas de polímero, por lo que se requiere una menor energía para la rotación de enlaces y desplazamientos de cadena generando una menor fricción.

Efecto plastificante de la cera que provoca un aumento de la T_g del polímero.

4.5. Análisis Termogravimétrico TGA

Mediante el análisis termogravimétrico que se realizó a cada una de las muestras, se determinaron los intervalos de la temperatura en los que tiene lugar la degradación de los componentes del sistema.

La Figura 23 muestra las curvas correspondientes al análisis termogravimétrico de las mezclas HDPE/P y de los componentes puros.

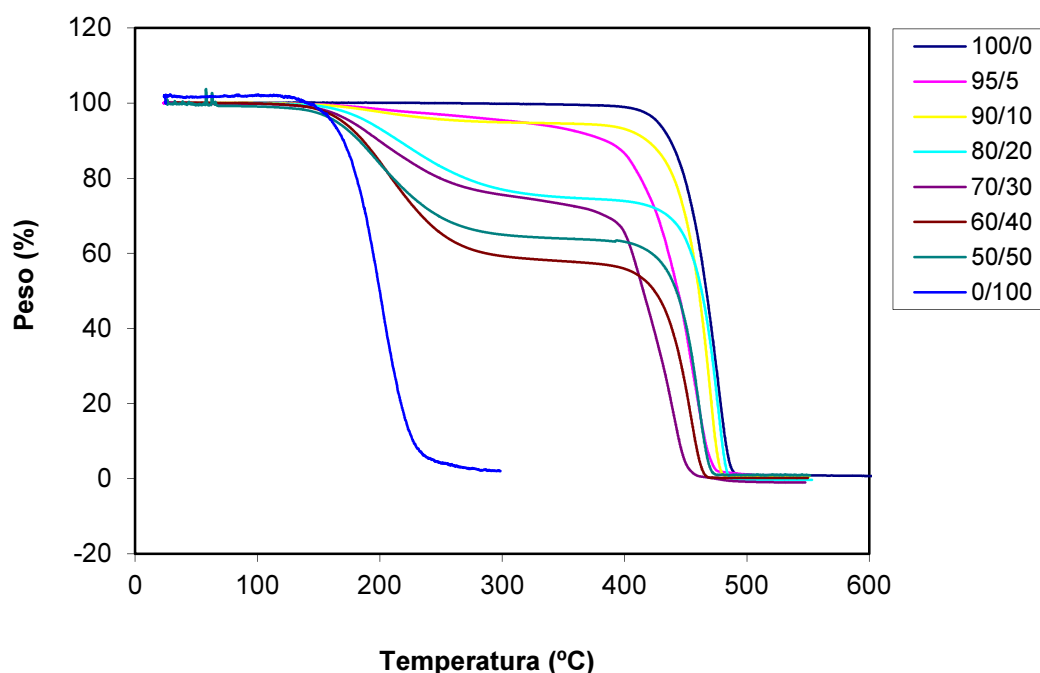


Figura 213: Curvas correspondientes al análisis termogravimétrico de las mezclas HDPE/P.

Como podemos apreciar en la figura anterior, los componentes puros, tanto el HDPE como la cera parafina descomponen en una sola etapa. Sin embargo, si nos fijamos en el caso de las mezclas su degradación se produce de manera secuencial, teniendo por un lado la descomposición del HDPE y por el otro el de la cera parafina.

Así, se observa una primera caída que podemos atribuir a la descomposición de la cera y, posteriormente una segunda caída que correspondería al polietileno.

La temperatura a la que el polietileno inicia su descomposición se encuentra en torno a 346°C y concluye a 496°C, siendo éste un intervalo de degradación muy estrecho y que tiene lugar en una sola etapa. La cera parafina comienza su degradación a 137°C y finaliza aproximadamente a 259°C. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de cera en la mezcla, la velocidad de descomposición de la primera etapa es mayor. En la Figura 24

se representan los intervalos de descomposición de las mezclas y de los componentes puros.

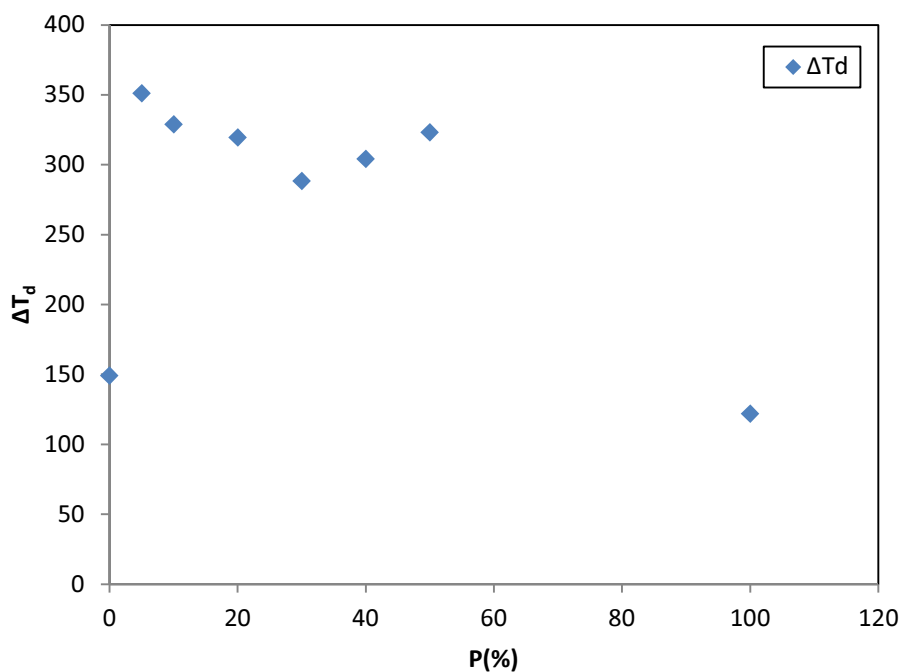


Figura 22: Intervalos de descomposición de las mezclas HDPE/P y de los componentes puros.

Se han determinado los intervalos de descomposición de las mezclas a partir de la diferencia entre la temperatura de inicio de la descomposición (T_{ons}) y fin de la descomposición (T_{off}). En el caso de las mezclas, la etapa de descomposición es mayor que en el caso de los componentes puros.

Tabla 10: Temperaturas de inicio (T_{on}) y fin (T_{off}) de la descomposición e intervalo de degradación (ΔT_d) de las mezclas HDPE/P.

HDPE/P	$T_{ons}(^{\circ}C)$	$T_{off}(^{\circ}C)$	ΔT_d
100/0	346	496	149
95/5	186	537	351
90/10	157	485	329
80/20	169	488	319
70/30	171	459	288
60/40	164	468	304
50/50	150	473	323
0/100	137	259	122

En la Tabla 10 se recogen las temperaturas de inicio y fin de la descomposición así como el intervalo de eliminación correspondiente. Observando dicha tabla, podemos comparar los valores del intervalo de degradación, que para el caso de las mezclas experimenta un ligero descenso según aumenta el contenido de cera.

4.6. Ensayo de Tracción

Para poder caracterizar mecánicamente cada mezcla, se realizaron ensayos de tracción de las muestras de HDPE/P compactadas.

Se llevó a cabo el estudio del efecto del contenido de cera en las propiedades mecánicas de las mezclas HDPE/P. La obtención de las curvas tensión-deformación de las mezclas permite evaluar propiedades mecánicas tales como el esfuerzo en el punto de fluencia, la resistencia en el punto de rotura y el módulo de elasticidad.

En la Figura 25 se muestran las curvas tensión-deformación de las mezclas que reflejan los diferentes tipos de comportamiento exhibidos por las mismas durante el ensayo de tracción.

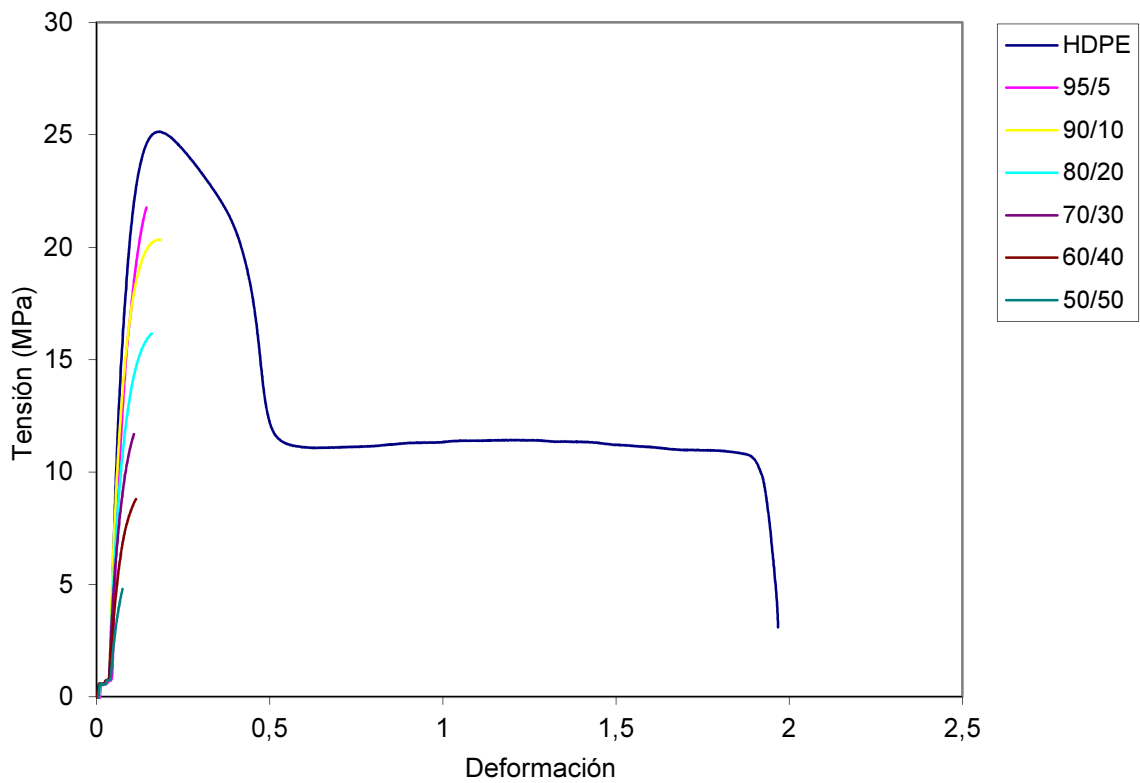


Figura 23: Curvas tensión-deformación de las mezclas HDPE/P.

Atendiendo a la figura anterior, en el caso del HDPE podemos observar una representación de la típica curva tensión-deformación correspondiente a polímeros semicristalinos. Como se aprecia en la curva, inicialmente la tensión resulta proporcional a la deformación y obedece la Ley de Hooke. A partir de la pendiente en esta zona elástica-lineal podemos calcular el módulo de Young. Vemos que según aumentamos la tensión se produce una mayor deformación alcanzando un máximo denominado punto de fluencia. Se ha de puntualizar que durante la deformación elástica el área transversal de la probeta sufre una reducción de manera uniforme a medida que aumenta su longitud. Una vez alcanzado el punto de fluencia, la reducción de este área transversal deriva en la generación de un cuello. El valor de tensión alcanzado este punto disminuye drásticamente y se mantiene constante a medida que este cuello se propaga a lo largo de la longitud de la probeta. Este proceso se denomina deformación en frío. En este tipo de deformación a través de un cuello y propagación del mismo, se produce la orientación de las cadenas en la dirección de la fuerza aplicada que causa un endurecimiento del material. Dentro de los polímeros dúctiles se origina una orientación molecular^[19] y un deslizamiento de cadenas que ocurre porque a bajas velocidades de deformación las cadenas

moleculares del material plástico tienen tiempo para alinearse bajo la influencia de la tensión aplicada. El material es capaz de fluir a la misma velocidad a la cual está siendo deformado, creándose una estructura molecular altamente alineada. Dicha estructura presenta unas excelentes propiedades de resistencia y rigidez en la dirección de alineamiento.

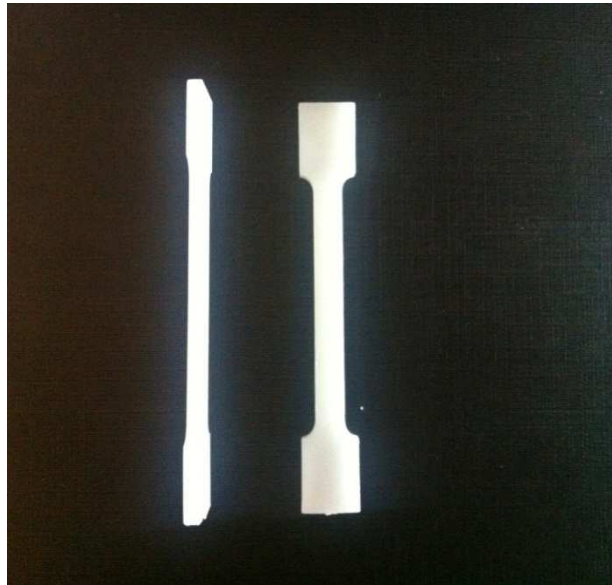


Figura 24: Muestra probetas compactadas mediante platos calientes.

Sin nos fijamos ahora en las mezclas, para volúmenes de cera parafina crecientes, podemos decir que el porcentaje de deformación plástica es prácticamente nulo. Se observa como la deformación en frío se reduce enormemente comparado con la del HDPE. Por todo esto, comprobamos como nuestras mezclas disminuyen su ductilidad hasta el punto en el que no existe porcentaje de deformación sino que se produce antes la rotura de forma frágil y no tiene lugar la fluencia del material.

En la Tabla 11 hemos obtenido los valores de deformación en el punto de fluencia (ϵ_y), esfuerzo en el punto de fluencia (σ_y), deformación en el punto de rotura (ϵ_b), resistencia en el punto de rotura (σ_b) y módulo de elasticidad (E). Para el caso de mezclas con un 5% vol. de parafina o más, no se registran los valores de alargamiento a fluencia ni tensión de fluencia ya que no tiene lugar la fluencia de material.

Tabla 11: Propiedades mecánicas de mezclas HDPE/P.

HDPE/P	ϵ_y	σ_y (MPa)	ϵ_b	σ_b (MPa)	E (MPa)
100/0	1,968	13,1	0,188	25,1	134
95/5	---	---	0,185	23,2	125
90/10	---	---	0,245	18,8	113
80/20	---	---	0,160	16,2	102
70/30	---	---	0,108	11,7	108
60/40	---	---	0,114	8,8	77
50/50	---	---	0,075	4,8	64

Según los valores recogidos en la Tabla 11 el aumento del contenido de cera en la mezcla produce una disminución de la deformación en el punto de rotura. Este fenómeno ocurre, como comentábamos, debido a que disminuye el porcentaje de deformación en frío y da lugar a un comportamiento menos dúctil. Además, en las mezclas con contenidos de cera superiores al 5% donde no se produce la fluencia del material, la rotura se manifiesta de forma frágil.

Fijándonos ahora en la mezcla a partir de un 5% vol. de cera parafina, apreciamos como a medida que se aumenta el contenido de cera disminuye ligeramente el valor del esfuerzo en el punto de fluencia con respecto al HDPE puro. Esta disminución podemos atribuirla a la presencia de cadenas cortas de cera parafina que se sitúan en la fracción amorfa del polietileno. Nuestra cera actúa como plastificante para el HDPE y los reordenamientos moleculares de la región amorfa que tienen lugar antes del punto de fluencia se llevarán a cabo más fácilmente.

En la Figura 27 se muestra la variación del módulo de elasticidad con el contenido de cera en las mezclas. Lógicamente, al ser el módulo de la cera parafina mucho menor que el que presenta el polietileno, según aumenta el contenido en cera dentro de nuestras mezclas, podemos comprobar como disminuye proporcionalmente el módulo de elasticidad. Este hecho provoca que el conjunto HDPE/P sea cada vez menos rígido a medida que aumenta el contenido de cera.

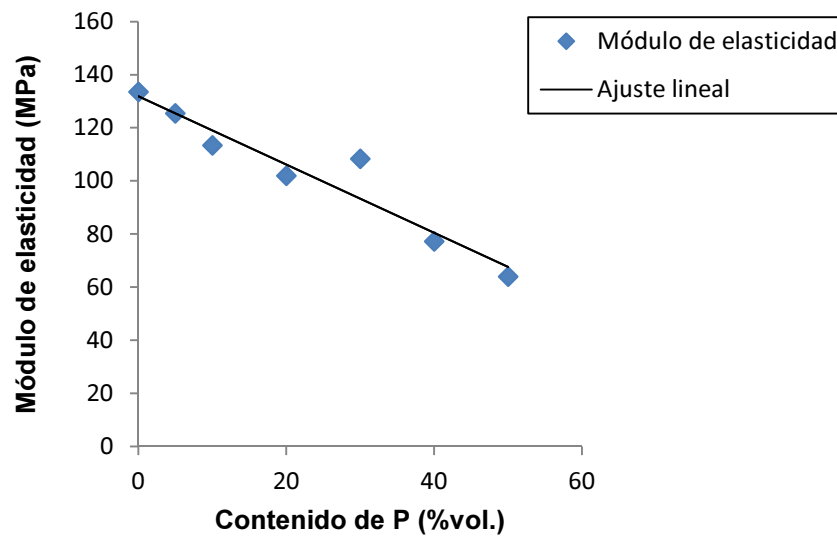


Figura 25: Variación del módulo de elasticidad en función del contenido de P.

Concluyendo, para los casos de mezclas con contenidos de cera superiores al 5%, se observa una disminución de la resistencia en el punto de rotura con el aumento del contenido de cera. Este hecho resulta coherente ya que las mezclas a partir de estas concentraciones dejan de presentar un comportamiento dúctil y pasan a ser más frágiles y poco resistentes.

5. Conclusiones

De la realización de este proyecto se han obtenido las siguientes conclusiones parciales:

- Mediante la caracterización reológica de las mezclas HDPE/P se determinó un comportamiento pseudoplástico de las mismas con la viscosidad adecuada para su posterior procesado.
- Se llevó a cabo la caracterización térmica de las mezclas de polietileno de alta densidad y cera parafina mediante estudios de calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico y análisis térmico dinamomecánico. Tras comprobar los resultados obtenidos descartamos una posible miscibilidad entre los componentes puros, atendiendo al estudio de los termogramas y la presencia de varias temperaturas de transición vítrea. Así, concluimos, gracias a los resultados de DSC y DMTA que no existe miscibilidad entre los componentes de la mezcla. Mediante DSC se han determinado las $T_{fusión}$ de todas y cada una de nuestras mezclas, observándose un desplazamiento de la temperatura de fusión del polietileno hacia valores inferiores, según incrementamos el contenido en cera, debido al efecto diluyente que provoca la misma sobre el polímero.
- La caracterización mecánica de las mezclas HDPE/P compactadas mediante platos calientes se realizó a través de ensayos de tracción. Gracias a estos estudios se comprobó que incluso con un 5% de cera en la mezcla el comportamiento es frágil.

Referencias bibliográficas:

- [1] A. Sari. Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties, Department of Chemistry, Gaziosmanpasa University 2003;2034.
- [2] Inaba H, Tu P. Evaluation of thermophysical characteristics on shape-stabilized paraffin as a solid-liquid phase change material. Heat and Mass Transfer 1997;32:307-12.
- [3] Hong Y, Xin-shi G. Preparation of polyethylene-paraffin compound as a form-stable solid-liquid phase change material. Solar Energy Storage Mater Solar Cells 2000;64:37-44.
- [4] Xiao M, Feng B, Gong K. Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity. Energy Convers Manage 2002;43:103-8.
- [5] Mazria, Baker y Wesling, Predicting the Performance of Passive Solar Heated Buildings.
- [6] P. Stenton, http://www.smarttextiles.co.uk/_wearcomp.htm.
- [7] Domínguez, M; Pinillos J.M.; Arias J.M. Situación actual y perspectivas del aprovechamiento del calor latente en el transporte de productos refrigerados y congelados. Refrigeración- Frial. 33.5,12.1994.
- [8] P. C. Painter, M. M. Coleman "Fundamentos de Ciencia de Polímeros" Technomic Publishing Company Inc. (USA) (1996).
- [9] B.C. Mutsuddy, R.G. Ford "Ceramic Injection Molding", Chapman&Hall, London (UK)(1995).
- [10] F.W. Billmeyer "Ciencia de los Polímeros", Ed. Reverté (1775).
- [11] G.B. Tiwan, S.P. Srivastava, S.P. Pandey, R.C. Purohit, A. K. Saxena, S.K. Goyal, T.S. Rawat. "Thermally induced phase-transitions in petroleum waxes from some typical Indian crude oils", Petroleum Science and Technology 15 (3) (1997) 335-346.
- [12] A. Genovese, G. Amarasinghe, M. Glewi, D. Mainwaring, R.A. Shanks. "Crystallisation, melting, recrystallization and polymorphism of n-eicosane for application as a phase change material". Thermochimica Acta 443 (2) (2006) 235-244.
- [13] P. Thomas Vielma. "Desarrollo del proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de piezas de alúmina. Aplicación a la producción de brackets dentales". Tesis Doctoral Universidad Carlos III de Madrid (2008).
- [14] J. Areizaga, M. Cortázar, J. M. Elorza, J. J. Iruin. "Polímeros", Editorial Síntesis, Madrid, España (2002).
- [15] E. Rodríguez Senín. "Desarrollo del proceso de moldeo por inyección de polvos para la obtención de ferritas blandas utilizando sistemas ligantes termoplásticos y termoestables". Tesis Doctoral Universidad Carlos III de Madrid (2007).

- [16] I. Krupa, G. Miková, A. S. Luyt. "Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends", *European Polymer Journal* 43 (2007) 4695-4705.
- [17] K.C. Tam, S.P. Yap, M. L. Foong, N. H. Loh. "Metal injection molding: effects of the vinyl acetate content on binder behaviour", *Journal of Materials Processing Technology* 67 (1997) 120-125.
- [18] D. L. Wilfong, G. W. Knight "Crystallization mechanism for LLDPE and its fractions", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 28 (6) (1990) 861-870.
- [19] <http://www.ictp.csic.es/qf/ppcontrol/bibliografia/D21-Propiedadesmecanicas-RBenavente.pdf> (Mayo 2013)